IR-REFLEXIONSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNGEN VON GASFÖRMIGEM NOCl UND NO MIT METALLOXIDOBERFLÄCHEN

Dissertation

zur

Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität

zu Tübingen

vorgelegt von

HELMUT QUABECK

aus Recklinghausen

1969

IR-REFLEXIONSSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN DER WECHSELWIRKUNGEN VON GASFÖRMIGEM NOCl UND NO MIT METALLOXIDOBERFLÄCHEN

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
Helmut Quabeck
aus Recklinghausen

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1969

Dekan: Professor Dr. A. Seilacher

1. Berichterstatter: Professor Dr. G. Kortüm
2. Berichterstatter: Professor Dr. H. Mauser

Dem Leiter des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Tübingen, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. G. K o r t ü m ,

danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse und seine bei der Durchführung dieser Arbeit erwiesene großzügige Unterstützung und Förderung.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung 6

A. Experimenteller Teil 7

1. Infrarot-Reflexionsapparatur und Meßmethode 7
2. Meßtechnik 8
   a) Adsorption von NOCl 8
   b) Adsorption von NO 11

B. Adsorption von NOCl und NO an den Oxiden SiO_2, Al_2O_3 und einem SiO_2-Al_2O_3-Katalysator 13

1. Meßergebnisse 13
   a) Adsorption von NOCl an hochausgeheiztem Kieselgel 13
   b) Adsorption von NO an hochausgeheiztem Kieselgel 15
   c) Adsorption von NOCl an Aluminiumoxid 17
   d) Adsorption von NO an Aluminiumoxid 22
   e) Adsorption von NOCl an einem Al_2O_3-SiO_2-Katalysator mit 25 % Al_2O_3 22
   f) Adsorption von NOCl am deuterierten Al_2O_3-SiO_2 mit 25 % Al_2O_3 26
   g) Adsorption von NO an Al_2O_3-SiO_2 mit 25 % Al_2O_3 26
2. Diskussion der Meßergebnisse und Interpretation 28
   a) Bisherige infrarotspektroskopische Untersuchungen an adsorbiertem NOCl und NO 28
   b) Ergebnisse der NO-Adsorption 29
   c) Ergebnisse der NOCl-Adsorption 37

C. Adsorption von NOCl und NO an MgO- und CaO-Pulvern 48

1. Meßergebnisse 48
   a) Adsorption von NOCl an MgO 48
   b) Adsorption von NO an MgO 52
   c) Adsorption von NOCl an CaO 52
   d) Adsorption von NO an CaO 55

2. Diskussion der Meßergebnisse und Interpretation 55

D. Adsorption von NOCl und NO an den Übergangsmetalloxiden TiO_2 (Rutil), Cr_2O_3, Fe_2O_3, NiO 62

1. Meßergebnisse 62
a) Adsorption von NOCl an Rutil 62
b) Adsorption von NO an Rutil 62
c) Adsorption von NOCl an Cr_2O_3 62
d) Adsorption von NO an Cr_2O_3 62
e) Adsorption von NOCl an Fe_2O_3 63
f) Adsorption von NO an Fe_2O_3 63
g) Adsorption von NOCl an NiO 63
h) Adsorption von NO an NiO 69
2. Diskussion der Meßergebnisse und Interpretation 69

E. Zusammenfassung 75

F. Literaturverzeichnis 76

EINLEITUNG

Die Erforschung der Wechselwirkung gasförmiger Moleküle mit den Oberflächen von Festkörpern findet besonders in der letzten Zeit sowohl seitens der Industrie als auch der Wissenschaft verstärktes Interesse. Es ist schon seit langem bekannt, daß die Gas-Festkörper-Adsorptionsprozesse eine wesentliche Rolle bei katalytischen Reaktionen spielen. Für die Untersuchung der Adsorptions- und katalytischen Prozesse wurden eine Reihe von Methoden entwickelt, von denen aber die wenigsten in der Lage waren, eine genaue Identifizierung der Moleküle im adsorbierten Zustand zu ermöglichen. Als eine der nützlichsten Methoden zur Untersuchung der physikalischen und chemischen Vorgänge bei der Adsorption von Gasen an Festkörpern hat sich die IR-Spektroskopie erwiesen. Sie ermöglichte in vielen Fällen eine exakte Identifizierung der Oberflächenspezies.

Bei den meisten i.r.-spektroskopischen Untersuchungen wurde in Transmission gemessen, was mit recht großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden ist. Eine von K o r t ü m und D e l f s [1] entwickelte Apparatur für reflexionsspektroskopische Untersuchungen im nahen Infrarot gestattet in vielen Fällen ohne sehr großen experimentellen Aufwand das Studium der Wechselwirkungen zwischen gasförmigem Adsorptiv und festem Adsorbens.[+]

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie mit Hilfe dieses IR-Spektrometers Aufschluß über die Reaktionen von gasförmigem NO und NOCl mit Metalloxidoberflächen erhalten werden kann und welche Rückschlüsse hieraus auf die chemische Natur dieser Oxidoberflächen gezogen werden können.

- - - - -

+) Auf Empfehlung der IUPAC (Physic.Chem.Div., Commission on Colloid and Surface Chemistry) sollen folgende Bezeichnungen benutzt werden: Adsorbens = adsorbierende Komponente, Adsorptiv = zu adsorbierende Komponente vor der Adsorption, Adsorpt = adsorbierte Komponente, Adsorbat = Komplex Adsorbens + Adsorpt.

A. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Infrarot-Reflexionsapparatur und Meßmethode

Bei der Adsorption von NOCl und NO an Metalloxidpulvern darf man aufgrund der bisherigen Kenntnisse über die Oxide und die Stickstoff-Sauerstoffverbindungen von vornherein annehmen, daß sich evtl. entstehende Adsorbate in Schwingungszuständen befinden, deren Übergänge im wesentlichen im infraroten Spektralbereich zwischen 3800 und 1000 Wellenzahlen liegen. Eine von K o r t ü m und D e l f s [1] entwickelte Apparatur für reflexionsspektroskopische Untersuchungen im nahen IR (4000-1300 cm^{-1}) war also sehr geeignet, die Wechselwirkungen der Gase mit den Oxiden spektroskopisch zu untersuchen, auch wenn es in einigen Fällen wünschenswert gewesen wäre, noch im Gebiet 1300-1000 cm^{-1} messen zu können. Eine leichte Modifizierung der Elektronik der Apparatur brachte eine wesentliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Dies wurde durch eine bessere Abstimmung der Verstärkerkreise aufeinander und hauptsächlich durch den Einbau eines neuen Netzgerätes der Fa. Hewlett und Packard, Modell 6357 A, für die +240 V-Spannungsversorgung erreicht. Nach eigenen Messungen war der Brumm dieses Gerätes auch bei Vollast kleiner als 1 mV. Der Brumm des Netzgerätes für die -130 V-Spannungsversorgung konnte durch den Einbau eines 12,5 kΩ Widerstandes zwischen Drossel und Stabilisatorröhre verringert werden (Abb. 1).

Die Theorie von P. K u b e l k a und F. M u n k [2,3] für die quantitative Auswertung diffuser Reflexionsspektren ist im infraroten Spektralbereich nur sehr begrenzt anwendbar. Im Sichtbaren kann sie dagegen, wie in einer Reihe experimenteller Arbeiten[4,5,6,7] gezeigt worden ist, unter bestimmten Voraussetzungen oft mit Erfolg benutzt werden. Im IR gibt es kein Standardadsorbens mit einem Reflexionskoeffizienten von annähernd eins, auf den die gemessenen Spektren bezogen werden könnten. Man hat die

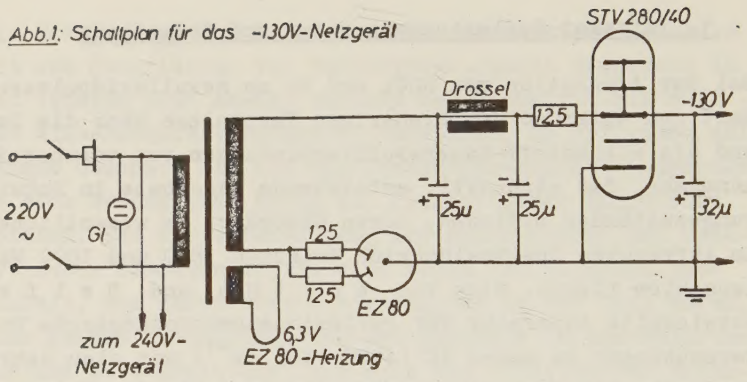


Abb.1: Schaltplan für das -130V-Netzgerät

Möglichkeit entweder die vom Schreiber registrierten Spektren direkt zu vergleichen, oder sich auf die Intensität I_o des reinen Adsorbens zu beziehen.

2. Meßtechnik

a) Adsorption von NOCl

Nitrosylchlorid der Fa. Schuchardt wurde zweimal im Hochvakuum destilliert und zum Schluß in kleine Glasampullen eingeschmolzen, an denen ein Ende zu einer gekrümmten Spitze ausgezogen war, die sich leicht abbrechen ließ. Abb. 2 zeigt die zur Aufnahme der Spektren mit dem Reflexionsspektrometer benutzte Apparatur. Die Küvette K bestand im wesentlichen aus einem zylindrischen Glasrohr (10 mm ø) aus Jenaer Glas, auf dessen unterem Ende ein NaCl-Fenster mit Araldit aufgekittet war, einem Quarzstutzen QS (mit Übergangsstück U zu Jenaer Glas) zum Ausheizen der Oxide sowie einem Hochvakuumhahn Z. Das Vorratsgefäß V bestand aus einem Glasrohr zur Aufnahme der NOCl-Ampulle A und eines Glashammers H (mit Eisenkern) zum Zerstören der Ampulle sowie einem Dreiweghochvakuumhahn D mit zwei Schliffansätzen S_1 und S_2 zum Anschluß an die Küvette und an eine Pumpe. Diese Anordnung erlaubte es, Küvette, Vorratsgefäß

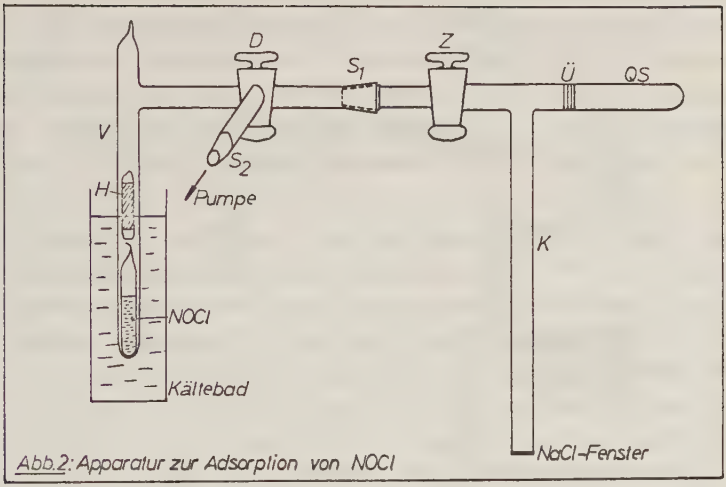


Abb.2: Apparatur zur Adsorption von NOCl

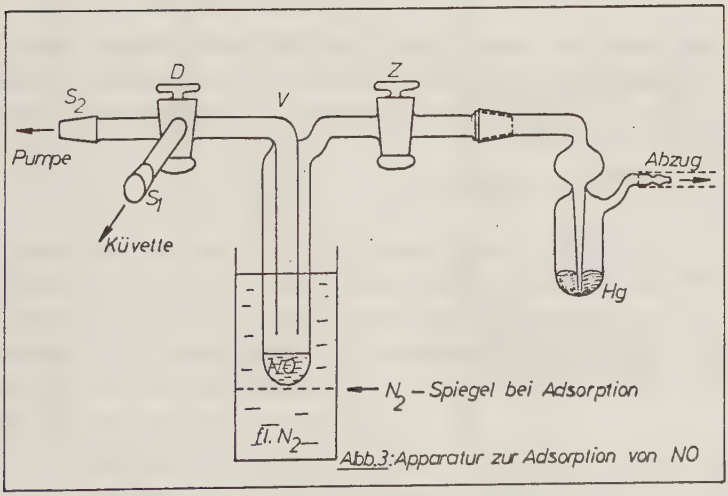


Abb.3: Apparatur zur Adsorption von NO

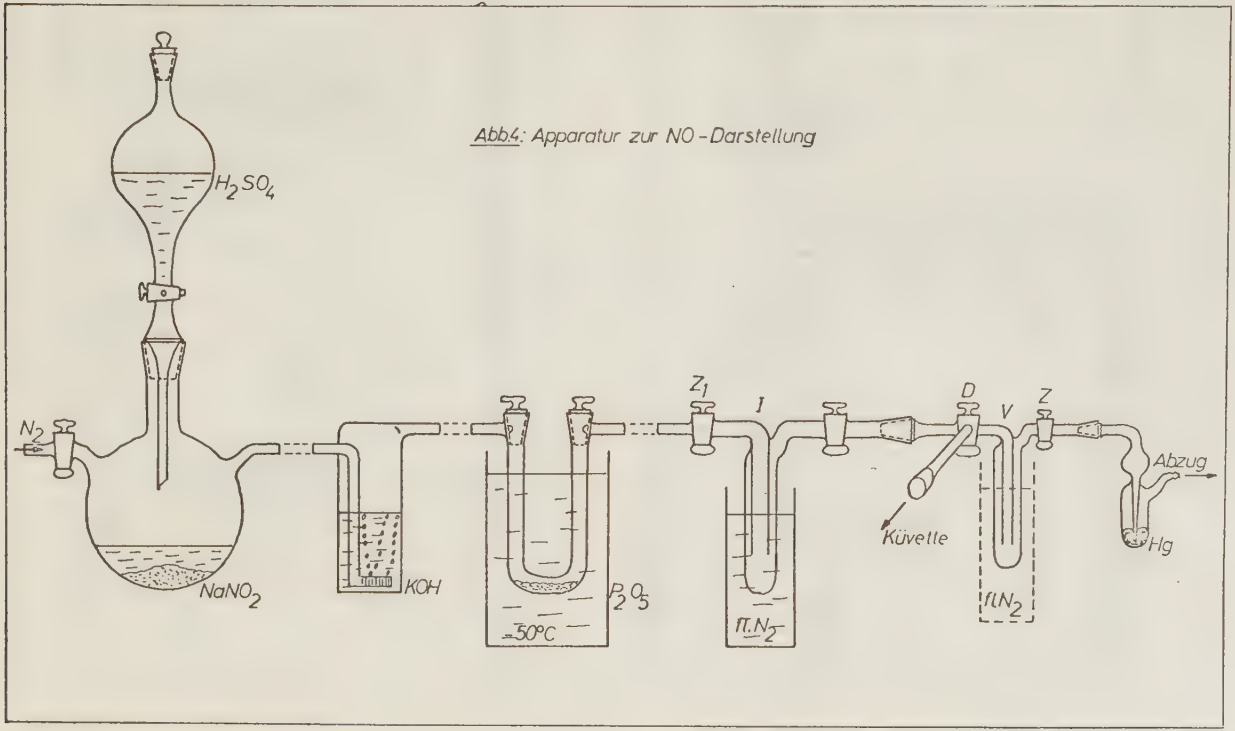


Abb.4: Apparatur zur NO-Darstellung

und den Raum zwischen D und Z jeweils für sich zu evakuieren. Zum Evakuieren standen zwei Öldiffusionspumpen mit rotierenden Vorpumpen zur Verfügung (Fa. Leybold-Heräus). Damit keine Öldämpfe in die Adsorptionsapparatur gelangten, wurde über eine Gasfalle gepumpt, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Das erreichbare Endvakuum betrug einige 10^{-6} Torr.

Zum Ausheizen der Oxidpulver im Quarzstutzen Q wurde die Küvette direkt an die Pumpe angeschlossen. Nach Erreichen der gewünschten Ausheizbedingungen wurde der Hahn Z geschlossen, die Küvette von der Pumpe getrennt und das Pulver auf das NaCl-Fenster geschüttelt. Nach Verbinden von Küvette und Vorratsgefäß wurde letzteres über S_2 evakuiert. Zuerst wurde dann das Leerspektrum aufgenommen, danach die NOCl-Ampulle zerstört und die gewünschte NOCl-Temperatur durch ein Kältebad (Methanol/flüssiger Stickstoff) eingestellt und nach Öffnen des Küvettenhahns das Spektrum des Adsorbats aufgenommen.

b) Adsorption von NO

NO wurde durch Zutropfenlassen von verdünnter Schwefelsäure zu Natriumnitrit, das mit dem 2- bis 3-fachen seines Gewichtes mit Wasser bedeckt war, gemäß

$$6NaNO_2 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 4NO + 2H_2O + 3Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

dargestellt und mit 4 n KOH-Lösung gewaschen ($NaNO_2$ p.A., 95-97%ige H_2SO_4 p.A. und KOH-Plätzchen p.A. von der Fa. W. Merck AG). Zum Trocknen wurde das NO über Phosphorpentoxid (p.A. von Merck) in einem U-Rohr geleitet, das durch ein Kältebad (Methanol/flüssiger Stickstoff) zusätzlich auf $\approx$ - 50 °C gehalten wurde.

Das so gewonnene NO wurde in einer Gasfalle I (Abb. 4), die mit flüssigem Stickstoff gekühlt war, in fester Form aufgefangen. Da dieses erste Destillat sicher noch Spuren von H_2O und NO_2 bzw. N_2O_3 enthielt, wurde es nach Schließen des Hochvakuumhahnes Z, noch einmal in eine zweite

Gasfalle V (ebenfalls mit flüssigem N_2 gekühlt) destilliert, die gleichzeitig als NO-Vorratsgefäß V für die Adsorption benutzt werden konnte. War das NO sauber, so lag dieses zweite Destillat in Form eines weißen Schnees vor.

Damit keine Luft in die Apparatur eintreten konnte, wurde sie an ihrem Ende durch ein Quecksilberventil in Form eines Blasenzählers abgeschlossen. Es war darauf zu achten, daß nach beendeter Destillation rechtzeitig der Hahn Z geschlossen wurde, da sonst wegen des entstehenden Unterdruckes das Quecksilber in die Apparatur gestiegen wäre.

Da sich NO mit Sauerstoff sofort zu NO_2 umsetzt, wurde vor Beginn der Reaktion N_2 durch die Apparatur geleitet. Das für die Lösungen verwendete Wasser wurde vor Gebrauch zum Sieden gebracht, um gelösten Sauerstoff auszutreiben.

Abb. 3 zeigt die Adsorptionsanordnung. Zunächst wird der Raum zwischen dem Küvettenhahn und dem Dreiweghahn D über S_2 evakuiert. Dann wird D geöffnet und eine Weile das Gas über dem festen NO-Destillat abgepumpt, um evtl. noch vorhandene Reste von N_2 zu beseitigen. Zum Adsorbieren wird das NO durch Absinken des flüssigen N_2-Spiegels bis knapp unter den Boden des Vorratsgefäßes gerade soweit erwärmt, daß es seinen Siedepunkt (-151,8 °C) erreicht. Sein Dampfdruck entspricht dann etwa dem Atmosphärendruck. Nach Öffnen des Hahnes Z gelangt ein Teil des NO über das Hg-Ventil ins Freie, so daß keine Explosionsgefahr besteht. Leerspektrum und Adsorbatspektrum können wie beim NOCl aufgenommen werden.

B. ADSORPTION VON NOCl UND NO AN DEN OXIDEN SiO_2, Al_2O_3 UND EINEM SiO_2-Al_2O_3-KATALYSATOR

1. Meßergebnisse

a) Adsorption von NOCl an hochausgeheiztem Kieselgel

Zur Adsorption von NOCl wurde das SiO_2-Pulver, Kieselgel < 0,08 mm, (Fa. Merck) 35 h bei 900 °C im Vakuum ausgeheizt (Enddruck $\approx 2 \times 10^{-6}$ Torr). In Abb. 5a ist das Leerspektrum des so ausgeheizten SiO_2 im Gebiet der OH-Schwingungsbanden wiedergegeben. Es sind drei Banden zu erkennen: Eine Hauptbande bei 3740 cm^{-1} und zwei schwache Banden (als Schultern) bei etwa 3630 und 3800 cm^{-1}. In Abb.5b sind die Adsorbatsspektren in Abhängigkeit von der NOCl-Temperatur und der Zeit aufgenommen. Nach 10 min Adsorption bei -60 °C ($\approx$ 40 Torr) NOCl-Temperatur treten zunächst drei mittlere Banden bei 2347, 1915 und 1750 cm^{-1} auf, deren Intensität sich bei weiterer Adsorption im Vergleich zu den übrigen Banden nicht mehr wesentlich erhöht. Weiter treten drei schwache Banden bei 2435, 2180 und 1840 cm^{-1} auf und im OH-Gebiet um 3700 cm^{-1} zwei Banden bei 3640 und 3510 cm^{-1}. Die schwache inverse Bande bei 3745 cm^{-1} zeigt den Rückgang der oben erwähnten Hauptbande des Adsorbens an. Mit Erhöhung der NOCl-Temperatur werden die zuletzt genannten Banden z.T. recht intensiv. Relativ schwach bleibt die Bande bei 2435 cm^{-1}. Ihr Maximum scheint sich nach 2408 cm^{-1} zu verschieben; nicht ganz sicher ist, ob es sich hier evtl. um zwei Banden handelt. Dagegen wurden die Banden bei 2170 und 1840 cm^{-1} stärker, das Maximum der ersteren verschiebt sich langwellig nach 2150 cm^{-1}. Eine sehr intensive Adsorptionsbande erscheint bei 3600 cm^{-1}. Die inverse Bande wird etwas kurzwellig verschoben ($\approx$ 5 cm^{-1}); daß sie nicht intensiver erscheint, liegt vermutlich an der großen Breite der 3600 cm^{-1}-Bande, die sich nicht nur nach längeren, sondern auch nach kürzeren Wellen hin auszudehnen scheint.

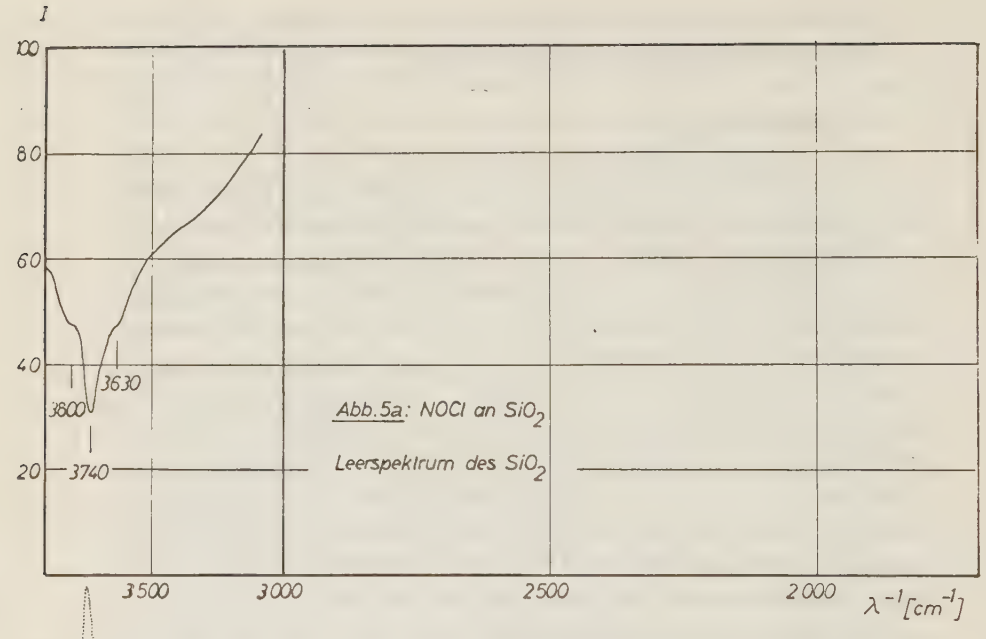


Abb.5a: NOCl an SiO_2

Leerspektrum des SiO_2

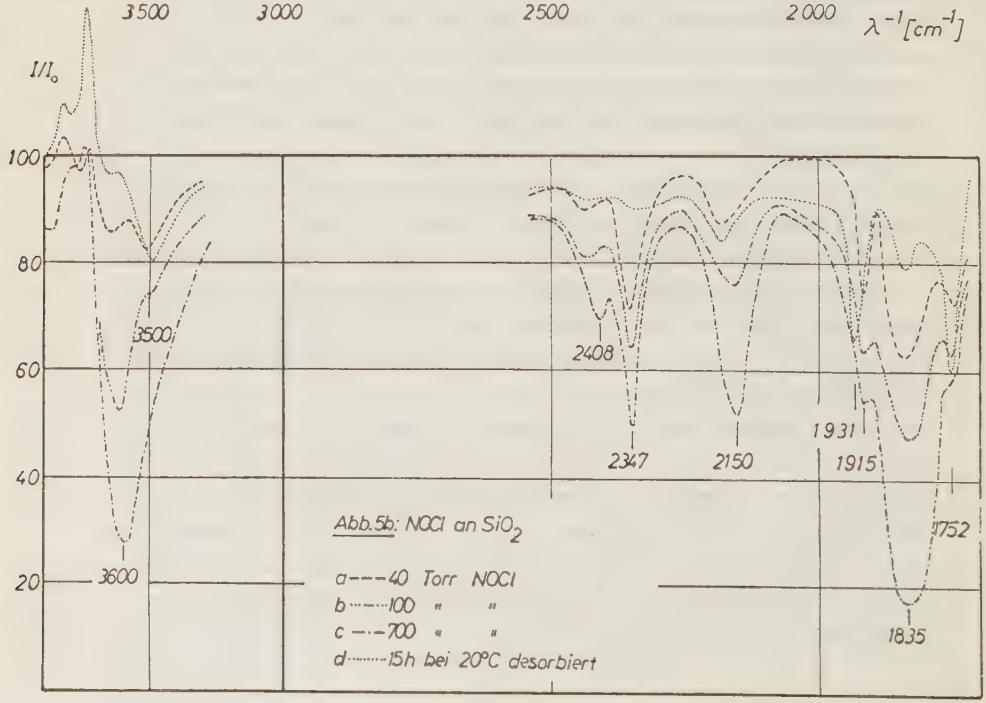


Abb.5b: NOCl an SiO_2

a---40 Torr NOCl
b·····100 " "
c —·—700 " "
d·····15h bei 20°C desorbiert

Nach 15 h Desorption bei 20 °C (Endvakuum ≈ 2 x 10^{-5} Torr) sind die vom NOCl-Dampfdruck abhängigen Banden weitgehend verschwunden, ebenso die Bande bei 2347 cm^{-1}. Die Bande bei 1915 cm^{-1} ist um 6 cm^{-1} kurzwellig verschoben, die bei 1915 cm^{-1} blieb unverschoben erhalten. Im OH-Gebiet ist die starke Bande bei 3600 cm^{-1} beinahe völlig zurückgegangen. Die inverse Bande bei 3745 cm^{-1} zeigt an, daß entweder die Desorption noch nicht vollständig war, oder die OH-Gruppen der Pulveroberfläche zum Teil bei chemischen Reaktionen abgebaut wurden.

Nach einstündigem Ausheizen bei 150 °C im Vakuum geht die Bande bei 1931 cm^{-1} zurück, bei 450 °C (1 h) verschwindet die Bande bei 3450 cm^{-1}, oberhalb 600 °C die bei 1752 cm^{-1}. Die Oberflächen-OH-Schwingungen erreichen danach noch nicht vollständig wieder ihre ursprüngliche Intensität.

b) Adsorption von NO an hochausgeheiztem Kieselgel

Damit die Spektren der NO-Adsorption mit denen der NOCl-Adsorption verglichen werden können, müssen gleiche Ausheizbedingungen für das SiO_2 gewählt werden. Für die Reproduzierbarkeit der Oberflächeneigenschaften ist hauptsächlich die Ausheiztemperatur des SiO_2 entscheidend, denn von einer bestimmten Ausheizdauer an ändern sich diese beim Kieselgel, wie das IR-Spektrum zeigt, nicht mehr wesentlich. Wenn lange genug ausgeheizt wird, beobachtet man schließlich nicht mehr die Bande bei 3630 cm^{-1}. Zur Adsorption von NO wurde das Pulver 25 h bei 900 °C im Vakuum ausgeheizt (Enddruck ≈ 2 x 10^{-6} Torr).

Abb. 6 zeigt die zeitabhängigen Banden des Adsorbates NO + SiO_2. Nur eine geringe Abnahme der OH-Schwingungsbande (inverse Bande bei 3750 cm^{-1}), eine schwache Bande bei 3490 cm^{-1} und eine mittlere Bande bei 2253 cm^{-1} konnten beobachtet werden. Letztere verschiebt sich mit der Zeit geringfügig nach längeren Wellen und verschwindet während der Desorption bei 20 °C vollständig.

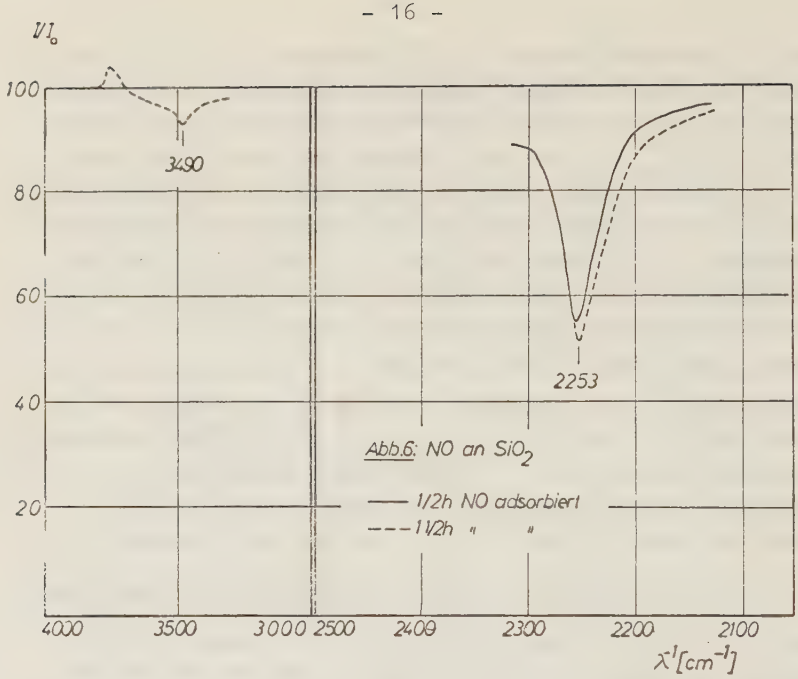


Abb.6: NO an SiO_2

—— 1/2h NO adsorbiert

– – – 1 1/2h " "

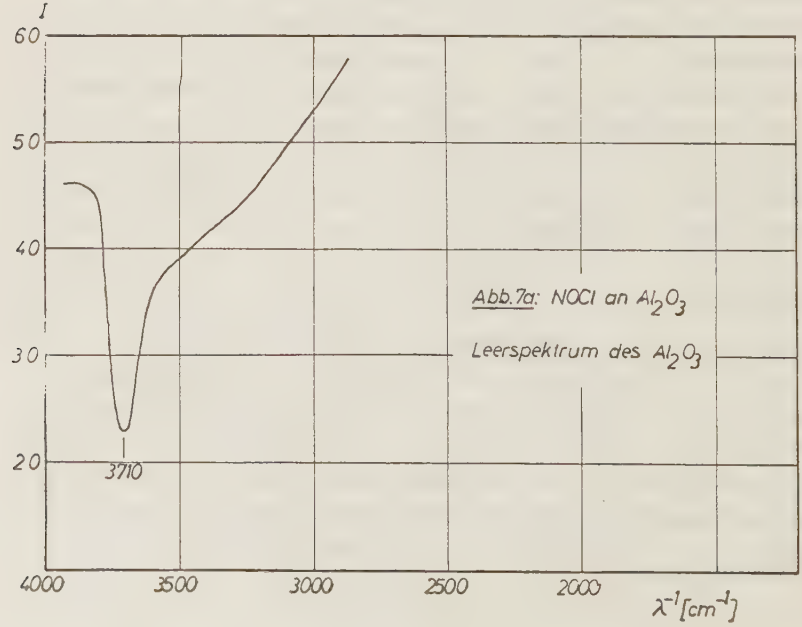


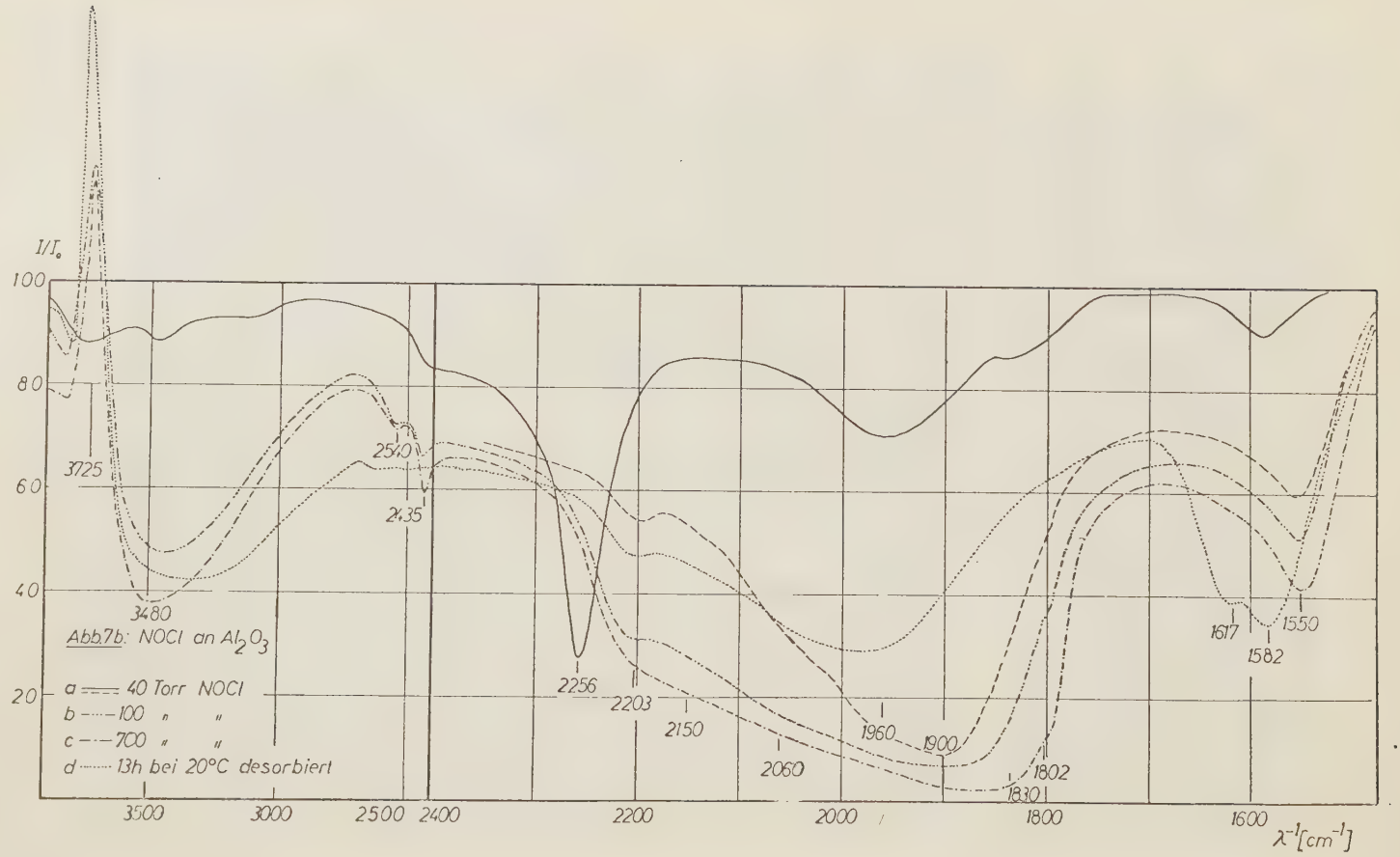
Abb.7a: NOCl an Al_2O_3

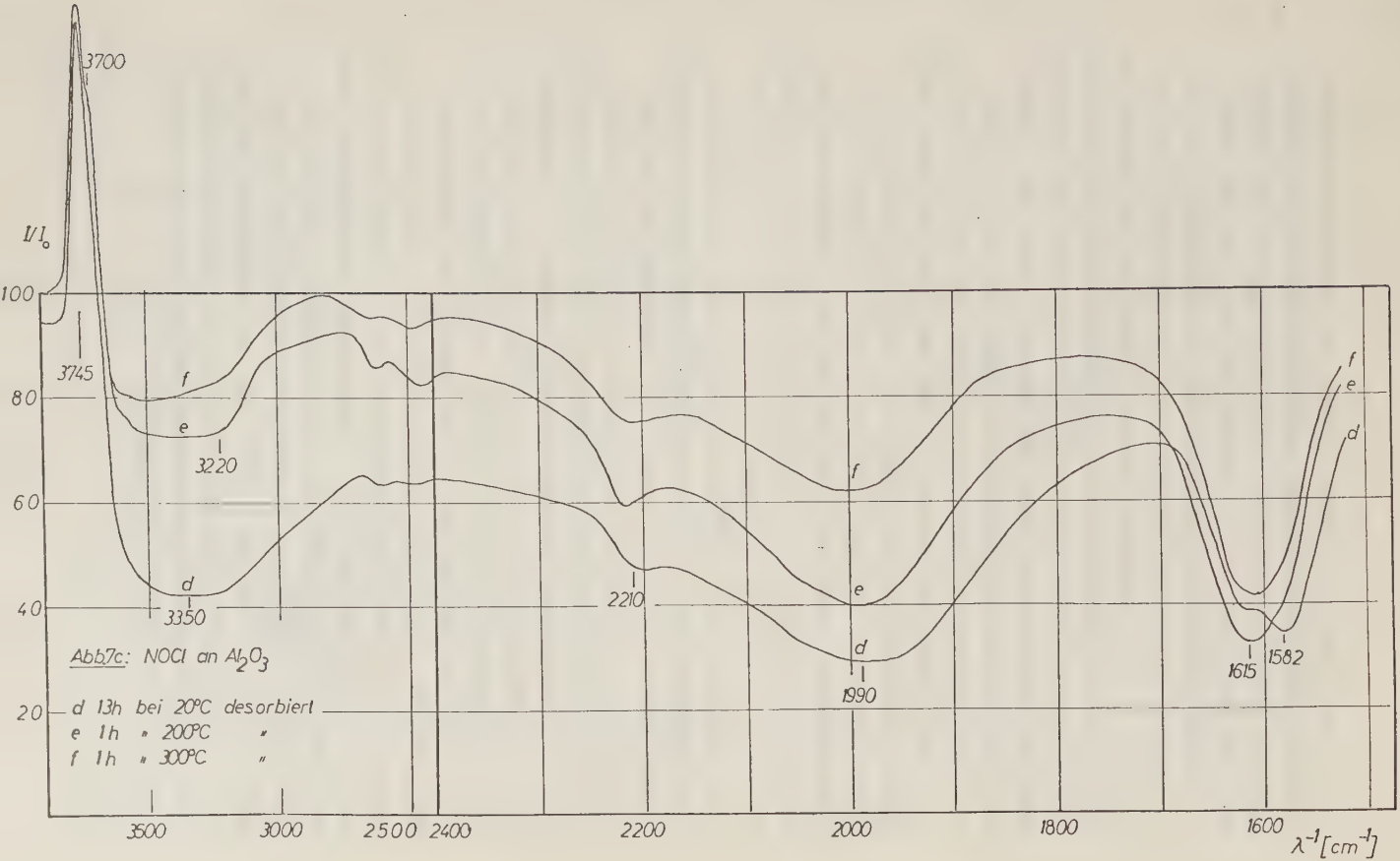
Leerspektrum des Al_2O_3

c) Adsorption von NOCl an Aluminiumoxid

Aluminiumoxid (aktiv neutral der Fa. Merck) wurde 60 h bei 700 °C im Vakuum ausgeheizt. Der Enddruck betrug einige 10^{-6} Torr. Abb. 7a zeigt das Leerspektrum des so ausgeheizten Al_2O_3 im OH-Schwingungsgebiet. Es ist eine für eine OH-Schwingung relativ breite Bande (≈ 120 cm^{-1}) bei 3710 cm^{-1} zu erkennen. Wahrscheinlich ist die Breite dieser Bande auf die Überlagerung mehrerer OH-Schwingungen zurückzuführen, worauf in der Diskussion noch eingegangen wird.

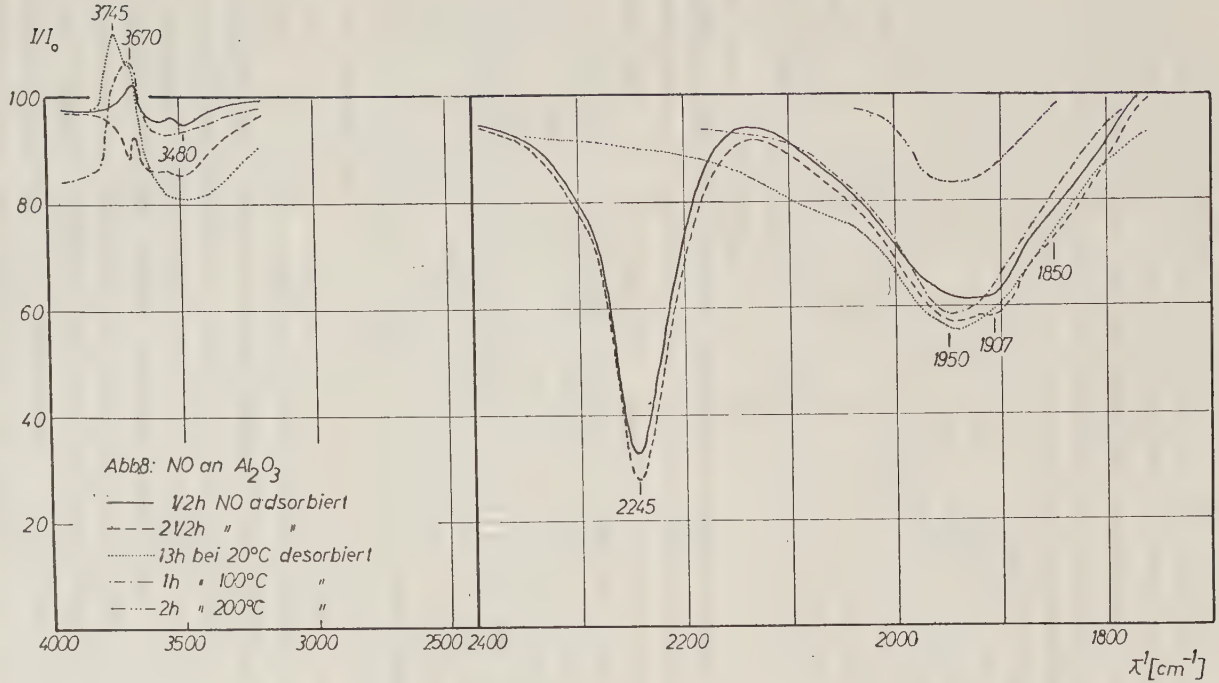
In Abb. 7b sind die temperatur- und zeitabhängigen Spektren der Adsorption von NOCl aufgetragen. Nach 1/2 h Adsorption bei -63 °C (≈ 35 Torr) NOCl-Temp., Kurve a, erscheint im Spektrum zunächst eine sehr starke Bande bei 2256 cm^{-1}, begleitet von einer mittleren Bande bei 1960, zwei schwächeren Banden bei 1840 und 1588 und zwei schwachen Banden bei 3470 und 2435 cm^{-1}. Die starke Bande verschwindet sehr rasch in dem Moment, da weitere Banden im Spektrum auftreten. Die in diesem Augenblick erscheinende starke Bande bei 1900 cm^{-1} ändert sich mit Erhöhung des NOCl-Dampfdruckes nicht mehr wesentlich. Die Stärke der übrigen Banden ist mehr oder weniger vom NOCl-Druck abhängig. Die inverse Bande 3725 cm^{-1} zeigt den Rückgang der OH-Bande des Leerspektrums an, dafür tritt bei längeren Wellen eine starke, sehr breite Bande auf, deren Maximum mit steigendem Druck kurzwellig verschoben wird und bei 3480 cm^{-1} liegt. Zwei schwache Banden wurden bei 2540 und 2435 cm^{-1} gefunden. Schwieriger läßt sich die Lage der Banden zwischen 2300 und 1800 cm^{-1} feststellen, da sich hier mehrere Banden zu überlappen scheinen. Eindeutig ist die Bande bei 2200 cm^{-1} zu erkennen. Da die Banden bei 1960 und 1900 cm^{-1} sich mit dem Dampfdruck nicht mehr wesentlich erhöhen, kann man auf die Lage einer Bande bei ≈ 2060 cm^{-1} und evtl. einer Bande bei ≈ 2150 cm^{-1} schließen. Weiter tritt eine Bande bei 1850 cm^{-1} mit einer leichten Schulter bei 1800 cm^{-1} auf. Eine letzte druckabhängige Bande wird bei 1550 cm^{-1} beobachtet.


I/I₀
100
80
60
40
20
3725
3480
2540
2435
2256
2203
2150
2060
1960
1900
1802
1830
1617
1582
1550
Abb.7b: NOCl an Al2O3
a —— 40 Torr NOCl
b ——100 " "
c —·—700 " "
d ·····13h bei 20°C desorbiert
3500
3000
2500
2400
2200
2000
1800
1600
λ⁻¹[cm⁻¹]


3700
I/I₀
100
80
60
40
20
3745
f
e
3220
d
3350
2210
f
e
d
1990
1615
1582
f
e
d
Abb7c: NOCl an Al2O3
d 13h bei 20°C desorbiert
e 1h " 200°C "
f 1h " 300°C "
3500
3000
2500
2400
2200
2000
1800
1600
λ⁻¹[cm⁻¹]

Zum Zwecke genauerer Aussagen über die Adsorptionszustände wurde nach 13-stündigem Desorbieren bei 20 °C (Kurve d, Abb. 7b; Kurve d, Abb. 7c), Enddruck ungefähr 10^{-5} Torr, das Adsorbat jeweils eine Stunde bei 200, 300 und 500 °C im Vakuum ausgeheizt. Die nach dem dem Ausheizen bei 200 und 300 °C aufgenommenen Spektren sind durch die Kurven e und f in Abb. 6c wiedergegeben. Nach dem Desorbieren bei 20 °C ist die inverse Bande beträchtlich stärker geworden und ihr Maximum hat sich kurzwellig nach 3745 cm^{-1} verschoben. Die benachbarte Bande bei 3480 cm^{-1} hat sich stark verbreitert und ihr Maximum sich nach 3350 cm^{-1} verschoben. Zurückgegangen sind die schwachen Banden bei 2540 und 2435 cm^{-1} sowie die starken Banden bei 1900 und 1850 cm^{-1}. Ebenso scheint die bei $\approx$ 2140 cm^{-1} vermutete Bande verschwunden sein. Die Bande bei 1550 cm^{-1} ist entweder auch zurückgegangen oder hat sich zu 1582 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Außerdem tritt noch eine neue Bande bei 1617 cm^{-1} auf.

Beim Ausheizen wird die inverse Bande nur noch unwesentlich stärker, jedoch kommen ab 200 °C zwei weitere inverse Banden hinzu. Eine wird durch die Schulter bei 3700 cm^{-1} angedeutet, die andere scheint bei 3575 cm^{-1} zu liegen. Die Intensität der breiten Bande bei 3350 cm^{-1} hat bereits bei 200 °C beträchtlich abgenommen, jedoch ist aufgrund des Spektrums schwer zu sagen, ob eine breite oder mehrere dicht benachbarte Banden vorliegen. Nach Ausheizen bei 500 °C erkennt man wieder die am Anfang der Absorption beobachtete schwache Bande bei 3470 cm^{-1}. Zwei schwache Banden treten nach dem Desorbieren bei 2610 und 2460 cm^{-1} auf, die auch oberhalb 500 °C noch nicht verschwunden sind. Mit zunehmender Ausheiztemperatur werden die Banden bei 2210 und 1900 schwächer, sind aber oberhalb 500 °C noch nicht verschwunden. Bei 200 °C ist die Bande bei 1582 cm^{-1} fast völlig zurückgegangen, die bei 1617 cm^{-1} hat sich um ca. 7 cm^{-1} langwellig verschoben. Bei weiterem Ausheizen wird auch diese Bande schwächer.


I/I₀
3745
3670
3480
2245
1950
1907
1850
100
80
60
40
20
4000
3500
3000
2500
2400
2200
2000
1800
x̄'[cm⁻¹]
Abb8: NO an Al2O3
1/2h NO adsorbiert
2 1/2h " "
13h bei 20°C desorbiert
1h " 100°C "
2h " 200°C "

d) Adsorption von NO an Aluminiumoxid

Zur Adsorption des NO wurde das Al_2O_3 30 h bei 700 °C im Vakuum ausgeheizt (Enddruck einige 10^{-6} Torr). Es zeigte danach dasselbe IR-Spektrum wie das Pulver unter c). In Abb. 8 sind die zeitabhängigen Banden der NO-Adsorption wiedergegeben. Nach einer halben Stunde wird eine sehr starke Bande bei 2245 cm^{-1} beobachtet, die sich bei weiterer Adsorption nicht mehr ändert. Eine mittlere breite Bande tritt zunächst bei 1925 cm^{-1} auf, flankiert von zwei schwachen Schultern bei ≈ 2065 und 1850 cm^{-1}. Nach längerer Adsorption zeigt sich, daß zwei Banden vorliegen, bei 1950 und 1917 cm^{-1}. Im OH-Gebiet erkennt man eine schwache Bande bei 3480 cm^{-1} und ein geringer Rückgang einer OH-Oberflächenschwingung des Al_2O_3 wird durch die schwache inverse Bande bei 3670 cm^{-1} angezeigt.

Nach 13-stündigem Desorbieren bei 20 °C erscheint neben der inversen Bande bei 3670 cm^{-1} noch eine zweite schwache inverse Bande bei 3745 cm^{-1} und bei 3500 cm^{-1} eine schwache breitere Bande. Beim Ausheizen auf 200 °C (1 h) verschwinden die inverse Bande bei 3745 und die breite Bande bei 3500 cm^{-1}. Nach dem Desorbieren ist auch die starke Bande bei 2245 völlig verschwunden. Ebenso scheinen die Bande bei 1907 und die Schulter bei 1840 cm^{-1} zurückgegangen zu sein. Nach Ausheizen bei 200 °C bleibt nur noch eine Bande bei 1950 cm^{-1}, die schließlich auch nach 1 h Ausheizen bei 300 °C verschwunden ist.

e) Adsorption von NOCl an einem Al_2O_3-SiO_2-Katalysator mit 25 % Al_2O_3

Untersuchungen der Adsorption von NOCl an einem Mischkatalysator aus Al_2O_3 und SiO_2 waren im Zusammenhang mit der Adsorption an SiO_2 und Al O_3 von besonderem Interesse, weil an diesem nach bisherigen Kenntnissen unter bestimmten Ausheizbedingungen die Oberflächen-OH-Gruppen im wesentlichen nur am Si-Atom gebunden sind, während das Al-Atom auf der Oberfläche entweder als Lewis-Säure existiert oder mit einem anderen Al-Atom durch eine gespannte Sauerstoffbrücke verbunden ist.

Für die Messungen wurde ein Al_2O_3-SiO_2-Mischkatalysator mit 25 % Al_2O_3 und ca. 75 % SiO_2 (Fa. Koniglijke Zwavelzuurfabrieken v/h Ketchen N.V.) verwendet. Abb. 9a zeigt das Leerspektrum dieses sogenannten "Cracks" nach 44-stündigem Ausheizen bei 520 °C im Vakuum (Enddruck einige 10^{-6} Torr) in der Gegend der OH-Valenzschwingungen. Hier ist besonders auffallend die scharfe Bande bei 3735 cm^{-1}. Diese wird von einer schwachen Bande bei 3610 cm^{-1} und einer Schulter bei 3810 cm^{-1} begleitet. Abb.9b zeigt die zeit- und NOCl-druckabhängigen Spektren des Adsorbates NOCl + Crack. Nach einer halben Stunde Adsorption bei -60 °C NOCl-Temp. ($\approx$ 40 Torr) ist die Adsorption deutlich charakterisiert durch die zwei im rechten Teil des Spektrums zuerst auftretenden starken Banden bei 2120 und 1965 cm^{-1}. Zwei weitere Banden sind in diesem Teil des Spektrums bereits angedeutet: bei 2420 und 2175 cm^{-1}. Erst mit steigendem NOCl-Druck werden auch diese stärker. Mit ihnen zusammen erscheint eine Bande bei 1845 cm^{-1}.

Im Gebiet der OH-Schwingungen tritt bei niedrigem NOCl-Druck eine breite schwache Bande bei 3430 cm^{-1} und eine kleine Bande bei 3630 cm^{-1} auf. Mit Erhöhung des Druckes wird die letztere sehr stark und die OH-Schwingungsbande der Crack-Oberfläche wird schwächer, was durch die inverse Bande bei 3740 cm^{-1} angezeigt wird. Nach 5-stündigem Desorbieren bei 20 °C ist die starke Bande bei 3620 cm^{-1} völlig zurückgegangen, während die bei 3430 cm^{-1} erhalten blieb. Gegenüber den Spektren des SiO_2 und Al_2O_3 fällt besonders auf, daß die inverse Bande verschwindet. Dies bedeutet, daß die ursprüngliche Oberflächen-OH-Bande anscheinend vollständig zurückgebildet wird. Da aber im OH-Gebiet die ursprüngliche und die verschobene OH-Bande sehr nahe beeinanderliegen und letztere sich auch nach kurzen Wellen hin verbreitert und zudem das Auflösungsvermögen des IR-Spektrometers in diesem Gebiet sehr klein ist, kann an Hand dieses Versuchs nicht eindeutig gesagt werden, ob die Bande vollständig reversibel ist. In einem weiteren Versuch (Teil f) konnte diese Reversibilität mittels eines deuterierten Cracks nachgewiesen werden.

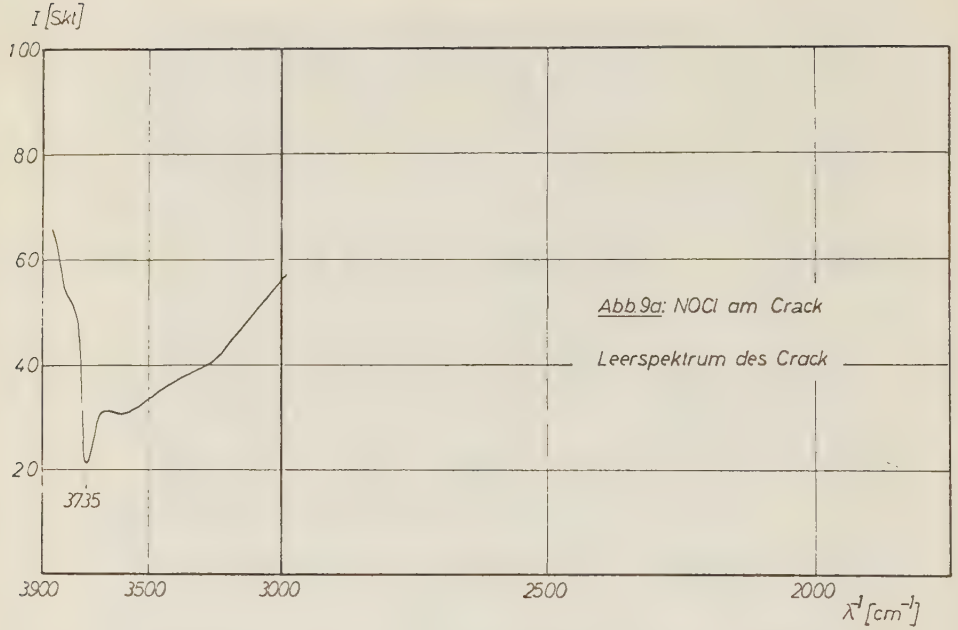


Abb.9a: NOCl am Crack

Leerspektrum des Crack

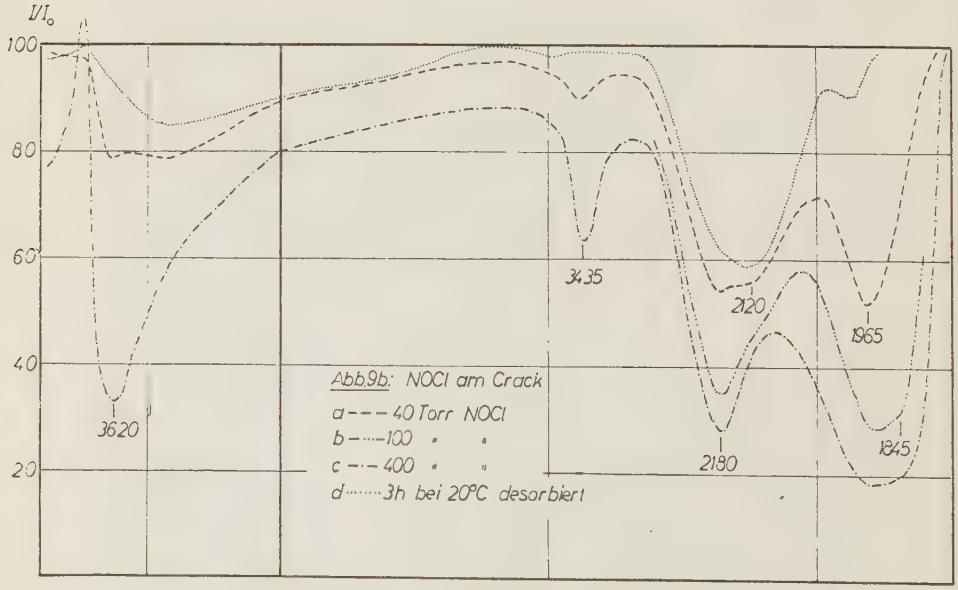


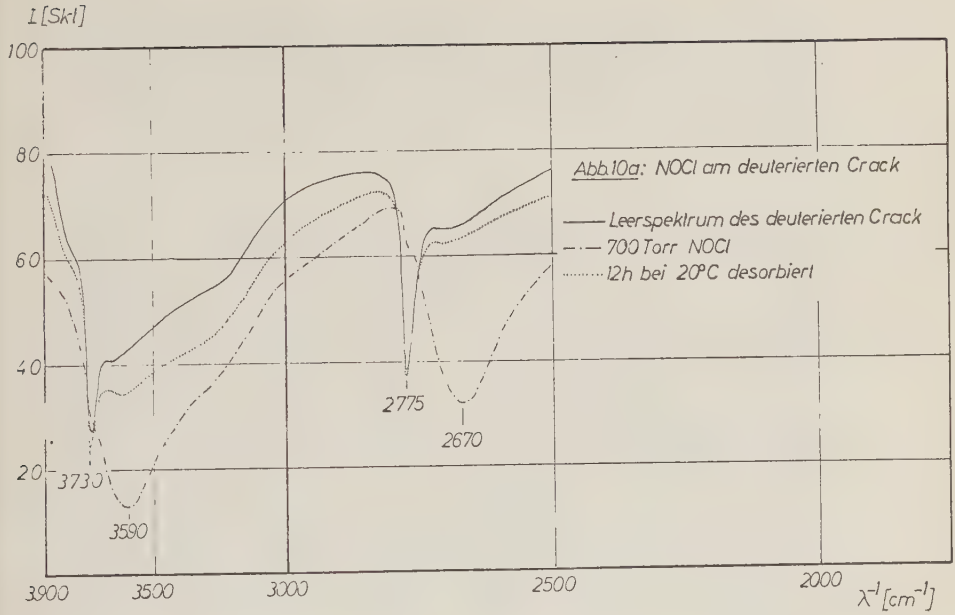
Abb.9b: NOCl am Crack

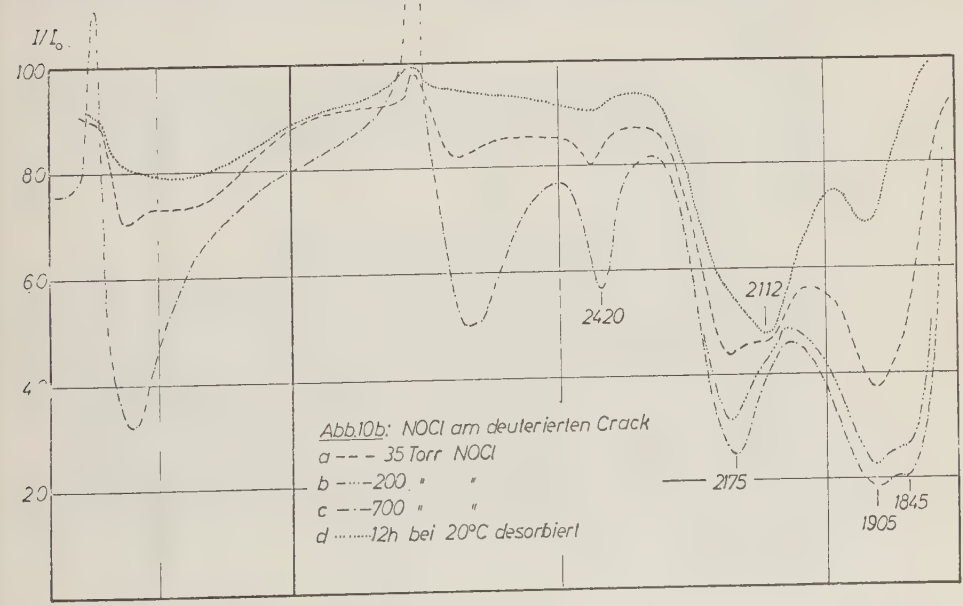
a - - - 40 Torr NOCl

b ——100 " "

c —·— 400 " "

d ·····3h bei 20°C desorbiert


I [Skt]
100
80
60
40
20
3730
3590
2775
2670
3900
3500
3000
2500
2000
λ⁻¹ [cm⁻¹]
Abb.10a: NOCl am deuterierten Crack
Leerspektrum des deuterierten Crack
700 Torr NOCl
12h bei 20°C desorbiert


I/I₀
100
80
60
40
20
2420
2112
2175
1905
1845
Abb.10b: NOCl am deuterierten Crack
a - - - 35 Torr NOCl
b ····200 " "
c -·-700 " "
d ·····12h bei 20°C desorbiert

Im rechten Teil des Spektrums blieben nach der Desorption die Bande bei 2120 und eine kleine Bande bei 1935 cm^{-1} erhalten. Offenbar wurde nicht lange genug gepumpt, um die Bande bei 2180 cm^{-1} vollständig zum Verschwinden zu bringen.

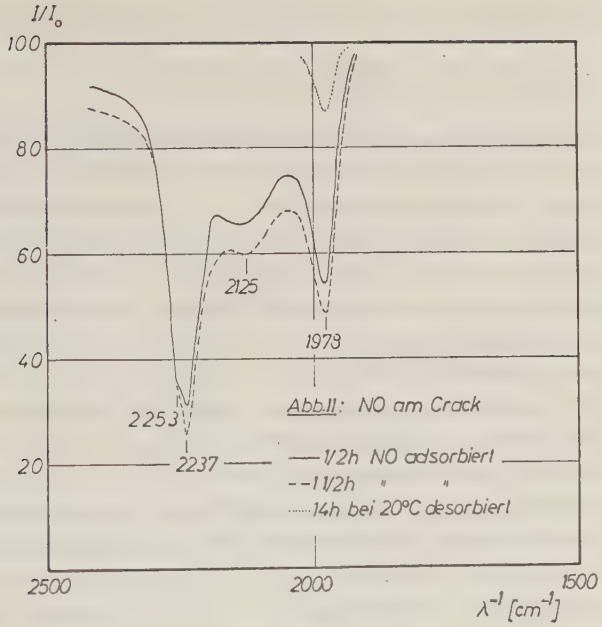
f) Adsorption von NOCl am deuterierten Al_2O_3-SiO_2

Um besser feststellen zu können, ob die bei der Desorption am Crack beobachtete Rückbildung der Oberflächen-OH-Bande vollständig ist, wurde der Versuch e) am deuterierten Crack wiederholt. Dazu wurde das Pulver erst 12 h bei 520 °C im Vakuum ausgeheizt, dann 3 h lang D_2O-Dampf bei 20 °C ausgesetzt und danach nochmals 65 h bei 520 °C im Vakuum ausgeheizt. Abb. 10a zeigt das Leerspektrum des so deuterierten Crack (ausgezogene Kurve). Die strichpunktierte Kurve zeigt das Spektrum nach 2 h NOCl Adsorption bei -13 °C, die punktierte Kurve das Spektrum nach der Desorption. Wie man an Hand der OD-Bande erkennt, ist die Rückbildung im Rahmen der Meßgenauigkeit als vollständig anzusehen.

Die druck- und zeitabhängigen Spektren zeigt Abb. 10b. Aufgrund der besseren Desorption erkennt man, daß die unter Teil e) mit 2120 cm^{-1} angegebene Bande ihr Maximum in Wirklichkeit bei 2112 cm^{-1} hat.

g) Adsorption von NO an Al_2O_3-SiO_2

Zur Adsorption von NO wurde der Crack 60 h bei 520 °C ausgeheizt. Die Adsorbatspektren sind in Abb. 11 wiedergegeben. Es treten insgesamt eine starke Doppelbande mit Maxima bei 2253 und 2237 cm^{-1}, eine schwächere Bande bei 2125 cm^{-1} und eine mittlere Bande bei 1978 cm^{-1} auf. Nach 14-stündigem Desorbieren bei 20 °C sind die Banden bis auf einen Rest der Bande bei 1978 cm^{-1} zurückgegangen, der schließlich auch nach 1-stündigem Ausheizen bei 100 °C im Vakuum verschwindet.


I/I₀
100
80
60
40
20
2125
1973
2253
2237
2500
2000
1500
λ⁻¹ [cm⁻¹]
Abb.11: NO am Crack
1/2h NO adsorbiert
1 1/2h " "
14h bei 20°C desorbiert

2. Diskussion der Meßergebnisse und Interpretation

a) Bisherige infrarotspektroskopische Untersuchungen an adsorbiertem NOCl und NO

Wenn man bedenkt, wieviele infrarotspektroskopische Untersuchungen über Oberflächen und ihre physikalischen und chemischen Wechselwirkungen mit den verschiedensten Molekülen in den letzten Jahren durchgeführt wurden, so ist es ziemlich überraschend, daß der Wechselwirkung von Nitrosylverbindungen mit Festkörperoberflächen bisher so wenig Beachtung geschenkt wurde. In der einzigen bisher bekannten Arbeit berichten A s h m o r e und H e r t l [8] über ihre Untersuchung der Adsorption von Stickstoffmonoxid, Chlor und einer Mischung aus NO und Cl_2 an einer gepreßten Pille aus pulvrigem SiO_2 (Cab-O-Sil H5). In allen Fällen erhitzen sie vor Aufnahme der Spektren ihre Zelle auf 350 °C. NO und Cl_2 verursachten nur eine geringe Veränderung der Spektren. Bei der Adsorption von NOCl (aus der Mischung NO+Cl_2) beobachteten sie eine Verschiebung der Schwingung ν_1 = 1800 cm^{-1} des NOCl nach höheren Frequenzen unter Verbreiterung der Bande um 50 cm^{-1}, die OH-Schwingungsfrequenz der Oberflächensilanol-Gruppe bei 3757 cm^{-1} wurde gestört und um 150 cm^{-1} langwellig verschoben. Nachdem sie das Adsorbat zwei Tage stehen gelassen hatten, beobachteten sie in der Gasphase schwache HCl- und N_2O-Banden, während sich die übrigen Banden vergleichsweise wenig geändert hatten. Nach dem Desorbieren und Ausheizen der Probe bei 350 °C im Vakuum konnten auch sie keine vollständige Rückbildung des Oberflächensilanols (Schwingungsfrequenz bei 3757 cm^{-1}) feststellen. Aus ihren Messungen schließen sie, daß die Verschiebung der OH- und NO-Schwingungen des Silanols und des NOCl entweder auf eine Bindung des NOCl an die OH-Gruppe über eine Wasserstoffbrücke zum N-Atom zurückzuführen sei, oder durch die Adsorption des NOCl in der Nachbarschaft einer OH-Gruppe mit Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff verursacht wird. Da das NOCl bei 350 °C adsorbiert wurde, halten sie letzteres für wahrscheinlicher. Leider haben A s h m o r e

und H e r t l keine Spektren veröffentlicht, die mit den eigenen verglichen werden könnten.

Die ersten i.r.-spektroskopischen Studien an adsorbiertem NO wurden von T e r e n i n und Mitarbeitern[9,10,11,12] durchgeführt. Neben der Adsorption an Übergangsmetallen, deren Oxiden und Salzen untersuchten sie auch die Adsorption an Al_2O_3 und SiO_2. Vorläufig soll hier nur die Adsorption von NO an letzteren interessieren, auf die übrigen Studien wird später noch eingegangen werden. Da sie Al_2O_3 und SiO_2-Pulver als Träger der Metalle und deren Salze für die IR-Messungen verwendeten, untersuchten sie auch die Adsorption von NO an diesen bei 150 °C im Vakuum ausgeheizten Oxiden. Außer drei sehr schwachen Banden bei 1625, 1660 und 1698 cm^{-1} fanden sie keinen weiteren i.r.-spektroskopischen Hinweis auf eine Wechselwirkung des NO mit den Oxiden. Die drei schwachen Banden sind nach ihrer Meinung wahrscheinlich einer schwachen kovalenten Bindung mit dem Sauerstoff des Adsorbens zuzuschreiben, weil nach Messungen von T a r t e [13] bei Alkylnitriten die (-N = O)-Valenzschwingung der (- O - N = O)-Gruppe im IR-Spektrum bei 1650 cm^{-1} auftritt.

b) Ergebnisse der NO-Adsorption

Es ist bekannt, daß sich NOCl stets zu einem geringen Teil zu NO und Cl_2 thermisch zersetzt[14,15], und ein Gleichgewicht gemäß $2NOCl \rightleftharpoons 2NO + Cl_2$ besteht. Beim Kondensieren wird das NO teilweise im NOCl gelöst; wenn man also festes NOCl langsam bis über seinen Schmelzpunkt erwärmt, so wird anfangs in der Gasphase der Anteil des NO wegen seines hohen Dampfdruckes relativ groß sein. Demnach ist zu erwarten, daß die beim Beginn der Adsorption von NOCl aufgenommenen Spektren hauptsächlich die Wechselwirkung des Adsorbens mit NO wiedergeben. Einer der Gründe für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Adsorption von NO war, mit ihrer Hilfe diese Bande identifizieren zu können. Daß dies z.T. gelang, wird die Diskussion der NOCl-Banden zeigen.

Nach Messungen von S m i t h , K e l l e r und J o h n s t o n [16] liegt das Zentrum der Rotationsschwingungsbande (P-, Q- und R-Zweig) des gasförmigen NO bei 1876 cm^{-1}, für das flüssige NO wurden Schwingungsbanden bei 1863 und 1770 cm^{-1} und für festes NO Banden bei 1865 und 1760 cm^{-1} gemessen. Nach der MO'Theorie befindet sich das NO-Molekül im Zustand

$$NO\ (1s\sigma_g)^2\ (1s\sigma_u)^2\ (2s\sigma_g)^2\ (2s\sigma_u)^2\ (2p\sigma_g)^2\ (2p\pi_u)^4\ (2p\pi_g)\ .$$

Entfernung des lockernden ($2p\pi_g$) Elektrons führt zum $N \equiv O^+$, dessen Valenzschwingung bei ≈ 2300 cm^{-1} liegt und dessen Kraftkonstante 23,3 einer Bindungsordnung von 2,9 entspricht. Dieser große Wert für die NO-Valenzschwingung wird bei Verbindungen fast nur in einigen Nichtmetallkomplexen beobachtet, z.B. beim $NO^+HSO_4^-$ (2340 cm^{-1}), $NO^+ClO_4^-$ (2313 cm^{-1}) [17] und $NO \cdot NO_2^+$ (2240 cm^{-1}) [18]. In den meisten Nitrosylmetallkomplexen liegt die NO-Valenzschwingung viel niedriger (1450-1950 cm^{-1}). T e r e n i n , F i l i m o n o v und B y s t r o v [19] fanden bei $NO \cdot AlCl_3$ und $NO \cdot SnCl_4$ im festen Zustand NO-Valenzschwingungen von 2241 und 2200 cm^{-1}. Diese hohen Frequenzen waren zu erwarten, da $AlCl_3$ und $SnCl_4$ recht starke Elektronenakzeptoren sind. Liegt keine ionische Bindung vor, wie bei den meisten Nitrosylmetallkomplexen, so sind die niedrigen Frequenzen zu erklären, wenn man eine starke (MeN)-π-Bindung annimmt entsprechend Me = N = O oder sogar $Me \equiv N - \overline{O}|$. Denkbar wäre auch, daß ein Elektron vom Metall zum Stickstoff übergeht, dies führte dann zum NO^- mit der gewinkelten Anordnung $Me \diagup \overline{N} \diagdown \underline{O}|$. Bisher ist aber nur die lineare Anordnung bekannt.

Die eigenen Untersuchungen von NO am Kieselgel, Aluminiumoxid und am Crack zeigten insofern etwas überraschende Ergebnisse, als die bei 2250 cm^{-1} auftretenden Banden, so kurzwellig sind, daß sie durch einen einfachen Elektronen-Donator-Akzeptor-Mechanismus zwischen dem NO und einem an der Oberfläche nur dreifach koordiniert vorliegendem Si- oder Al-Atom nicht erklärt werden können, vor allem, weil eine solche saure Stelle nach Lewis beim Kieselgel nicht

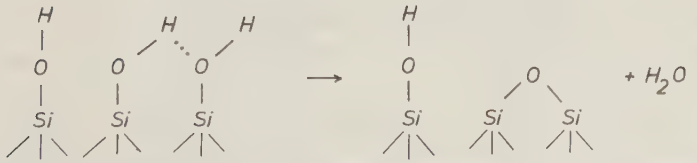
bekannt ist. Man muß also versuchen, den Mechanismus der NO-Adsorption, der diese Banden verursacht, auf andere Weise zu erklären.

Die mit Hilfe der IR-Technik am besten untersuchten Oberflächen sind unzweifelhaft die Oberflächen der verschiedenen SiO_2-Materialien. Besonders gut wurde unter diesen das Kieselgel, speziell im Hinblick auf die Eigenschaften seiner Oberflächen-Hydroxylgruppen von einer Reihe von Autoren[20-30] untersucht. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1) Auch in amorphen Kieselgelen ist das Si-Atom tetraedrisch von vier Sauerstoff-Atomen umgeben.

2) Wenn das Kieselgel bei Zimmertemperatur hergestellt wird, hat seine Oberfläche eine Struktur, bei der jedes Oberflächen-Si-Atom in einer Hydroxylgruppe endet. Zwei benachbarte OH-Gruppen nennt man "vicinal". H o c k e y [30] nimmt an, daß in einigen Fällen auch sog. "geminale" OH-Gruppen auftreten, bei denen zwei OH-Gruppen am selben Si-Atom gebunden sind. Dehydratation würde in diesem Falle zu der endständigen hochaktiven ($\geqslant$Si = O)-Gruppe führen, die aber noch nie beobachtet wurde.

3) Beim Ausheizen bis zu 150 °C im Vakuum gibt das Kieselgel nur physikalisch gebundenes Wasser ab. Bei weiterem Ausheizen wird die Oberfläche dehydratisiert nach



Auf der Oberfläche liegen dann monomere (I) und dimere (II) Hydroxylgruppen sowie gespannte Sauerstoffbrücken zwischen zwei Si-Atomen vor. Bei 800 °C gibt es keine benachbarte Hydroxylgruppen mehr, es existieren nur noch freie Silanolgruppen, denen eine OH-Valenzschwin-

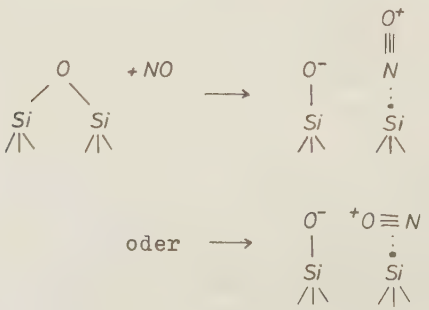
gung von 3748 cm^{-1} entspricht. Der Struktur II benachbarter OH-Gruppen wird die Frequenz 3660 cm^{-1} zugeordnet.

4) Die Bande der freien Silanolgruppe besteht aus P-, Q- und R-Zweig. Daraus wurde auf eine gewinkelte Anordnung der ($\geqslant$Si-O-H)-Gruppe mit einem Winkel von 114 ^{o} geschlossen.[29)]

5) Oberhalb 800 ^{o}C beginnt das Kieselgel zu sintern:

$$\geqslant Si - OH \quad HO - Si\leqslant \longrightarrow \geqslant Si - O - Si\leqslant + H_2O$$

Alle bisherigen Ergebnisse sprechen gegen ein nur dreifach koordiniertes Si-Atom an der Oberfläche von Kieselgel, und damit auch gegen eine Adsorption von NO nach $\geqslant Si - N\equiv O$. Die von uns gemessene NO-Frequenz von 2253 cm^{-1} liegt außerdem auch bestimmt höher als die NO-Frequenz, die einer solchen Anordnung mit kovalentem Bindungsanteil entspräche. Eine Bindung des NO an eine Silanolgruppe über eine Wasserstoffbrücke kann die gemessene Bande auch nicht erklären, da bei einer solchen Bindung die NO-Schwingung eine sehr viel kleinere Frequenz als die gemessene hätte und zudem eine verschobene starke OH-Bande im Spektrum auftreten müßte. Die gemessene Bande läßt sich offenbar nur deuten, wenn man annimmt, daß die gespannten Siloxan-Gruppen der Oberfläche aufgebrochen werden und ionische Oberflächenstrukturen nach folgendem Schema gebildet werden:



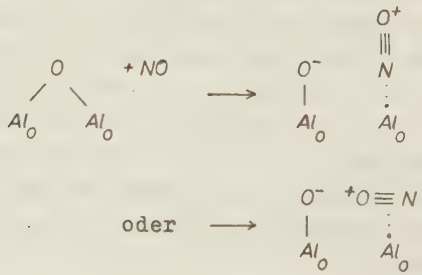
Es ist zu vermuten, daß aus energetischen Gründen, wegen der Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem negativen Sauerstoff und dem $N\equiv O^+$, eher die zweite Struktur vorliegt. Aus der gemessenen Frequenz, die etwa 50 cm^{-1} tiefer liegt als die des freien $N\equiv O^+$, muß man schließen, daß die NO-Gruppe entweder ihr Elektron nicht vollständig an das Si-Atom abgegeben hat oder mit dem Elektron des $-O^-$ in Wechselwirkung tritt. Die im Leerspektrum bei 3740 cm^{-1} auftretende scharfe Bande und die schwache Schulter bei 3640 cm^{-1} lassen sich demnach der freien Oberflächensilanolgruppe des Kieselgels sowie einem kleinen Rest von vicinalen OH-Gruppen zuordnen. Der schwache Rückgang der freien Silanolgruppen und die Bande bei 3490 cm^{-1} bei NO-Adsorption lassen auf eine geringere Ausbildung von (-O-H ... O^--)-Brücken schließen. Nach dem Desorbieren bei 20 °C sind alle Banden zurückgegangen. Offenbar wird also das NO in der beschriebenen Weise nicht besonders fest an die Oberfläche gebunden.

Weniger gut untersucht als die Oberflächen von SiO_2-Pulvern sind die Oberflächeneigenschaften von Al_2O_3-Pulvern. P e r i und Mitarbeiter[31-34] untersuchten Art und Zahl der Oberflächenhydroxylgruppen von γ-Al_2O_3. Nach Ausheizen des Pulvers bei 700 °C im Vakuum fanden sie im wensentlichen drei etwa gleich intensive OH-Schwingungsbanden bei 3698, 3737 und 3795 cm^{-1} und nach dem Ausheizen einer Probe bei 800 °C noch zwei weitere Banden bei 3780 und 3733 cm^{-1}. Da anzunehmen ist, daß es sich bei so hoch ausgeheiztem Al_2O_3 um freie Oberflächenhydroxylgruppen handelt, führt P e r i [34] die verschiedenen OH-Schwingungsfrequenzen auf eine unterschiedliche Zahl der benachbarten Sauerstoffatome zurück: 3700 cm^{-1} (0), 3733 cm^{-1} (1), 3744 cm^{-1} (2), 3780 cm^{-1} (3) und 3800 cm^{-1} (4). Die benachbarten Sauerstoffbrücken wurden von P e r i [35] mit Hilfe der Adsorption von CO_2 untersucht. Er nennt sie α-Stellen und vermutet, daß sie entweder als gespannte Brücken vorliegen oder ionischer Natur sind:

α-Stellen: $Al_o \diagup O \diagdown Al_o$ oder $Al_o^+ O^{2-} Al_o^+$ +)

Aus katalytischen Untersuchungen ist seit langem bekannt, daß es an der Al_2O_3-Oberfläche reaktive Stellen geben muß, die als Elektronenakzeptoren wirksam werden. Man nimmt an, daß beim Al_2O_3 das Al-Atom an der Oberfläche nicht in der normalen kristallographischen Anordnung koordiniert ist, sondern in tetraedrischer Form an nur drei Sauerstoffatome gebunden ist, ähnlich wie beim $AlCl_3$. P a r r y [36] konnte diese Stellen durch Adsorption von Pyridin nachweisen. NH_3 eignet sich für diesen Nachweis offenbar nicht, weil es eher mit α-Stellen unter Bildung von Al_o-NH_2 und Al_o-OH reagiert. Wie im Verlauf der weiteren Diskussion gezeigt wird, liefert die i.r.-spektroskopische Untersuchung der Adsorption von NO einen weiteren Beweis für die Existenz solcher Lewis-saurer Stellen an hochausgeheiztem Al_2O_3.

Das Leerspektrum des zur Adsorption des NO bei 700 °C ausgeheizten Al_2O_3-Pulvers zeigt eine relativ breite Bande bei 3710 cm^{-1}. Vermutlich liegt es am schlechten Auflösungsvermögen des IR-Spektrometers in diesem Gebiet, daß die von P e r i angegebenen Banden nicht voneinander getrennt werden konnten. Die starke, während der NO-Adsorption bei 2245 cm^{-1} auftretende Bande kann mit derselben Begründung wie beim SiO_2 der Wechselwirkung von NO mit den α-Stellen zugeschrieben werden:



+) Der Index o zeigt an, daß es sich um ein Atom der Oberfläche handelt.

Die breite Bande bei 1940 cm^{-1} kann sicherlich auf die Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen dem NO und reaktiven ($\geqslant$Al)-Stellen der Oberfläche zurückgeführt werden, wobei das NO teilweise ionisiert wird. Eine andere Deutung dieser Bande ist praktisch ausgeschlossen. Daß verschiedene Maxima beobachtet wurden, ist sicherlich auf die unterschiedliche Art der Nachbarn der reaktiven Stellen zurückzuführen, z.T. wahrscheinlich auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken mit benachbarten Hydroxylgruppen. Letzteres wird durch das Auftreten zweier inverser Banden bei 3745 und 3670 cm^{-1} und der breiten verschobenen OH-Bande bei 3480 cm^{-1} nach dem Desorbieren bei 20 °C angedeutet. Nach dem Desorbieren bei 20 °C ist die Bande bei 2245 cm^{-1} wie die entsprechende Bande beim SiO_2 völlig zurückgegangen. Die Bande bei 1940 cm^{-1} entspricht einer kräftigeren NO-Adsorption, denn sie verschwindet erst oberhalb 200 °C beim Ausheizen im Vakuum.

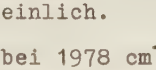
R o e v [37], B a s i l a [38] und P e r i [35] fanden bei ihren Untersuchungen der Oberflächenhydroxylgruppen des Mischkatalysators Al_2O_3-SiO_2 mit 25 % Al_2O_3, daß nach dem Ausheizen bei 500 °C im Vakuum nur noch ein Oberflächenhydroxyltyp existiert. Diese Hydroxylgruppe ist an das Si-Atom gebunden und weist somit eine scharfe IR-Bande bei 3745 cm^{-1} auf. Diese Bande wurde beim Crack auch von uns gefunden. Bei weniger stark getrocknetem Crack müssen viele OH-Gruppen, speziell solche mit Banden zwischen 3600-3650 cm^{-1}, an ein Al-Atom gebunden sein. Entfernung dieser Gruppen durch H_2O-Abspaltung erzeugt α-Stellen:

$$Al^+O^{2-}Al^+ \quad \text{oder} \quad Al^+O^- - Si$$

Nach P e r i [35] sollen die α-Stellen der Crack-Oberfläche eher der Gruppierung $Al^+O^{2-}Al^+$ als der Gruppierung Al^+O^- - Si entsprechen. Weiter treten beim Crack wie beim Al_2O_3 neben diesen α-Stellen auch Lewis-saure Stellen auf, wie P a r r y [36] durch Adsorption von Pyridin zeigte. Zu diesen katalytischen Eigenschaften des Crack gehört außerdem noch, daß er in vielen Fällen als starker Protonendonator auftritt.

Die bei der Adsorption von NO am Crack (bei 520° ausgeheizt) von uns beobachtete starke Doppelbande mit Maxima bei 2253 und 2237 cm^{-1} rundet die bisherigen Befunde am SiO_2 und Al_2O_3 ab. Das Maximum bei 2237 cm^{-1} entspricht sicher der NO-Valenzschwingung in der Gruppierung

Sie erscheint gegenüber der beim reinen Al_2O_3 gefundenen um 8 cm^{-1} langwellig verschoben. Das Maximum bei 2253 cm^{-1} stimmt mit dem beim SiO_2 gemessenen überein. Entgegen der Annahme von P e r i [35] läßt diese Bande den Schluß zu, daß an der Crack-Oberfläche neben $Al^+O^{2-}Al^+$-Stellen auch Al^+O^--Si-Stellen existieren, an denen NO nach

adsorbiert werden kann. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung der Bande bietet die Annahme von  -Gruppen auf der Crackoberfläche, jedoch ist diese Möglichkeit weniger wahrscheinlich.

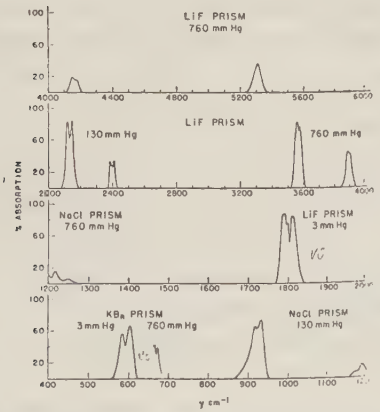
Die NO-Bande bei 1978 cm^{-1} kann man sicherlich auf die Adsorption von NO an einem Lewis-sauren Al-Atom der Oberfläche zurückführen. Die Bande bei 2125 cm^{-1} konnte bisher nicht erklärt werden.

Nach Desorption bei 20 °C sind alle Banden bis auf einen Rest der Bande bei 1978 cm^{-1} verschwunden, was nach dem Gesagten verständlich erscheint.

Nunmehr ist auch klar, daß sowohl A s h m o r e und H e r t l [8] als auch T e r e n i n und Mitarbeiter[9-12] bei ihrer Adsorption von NO an SiO_2 und Al_2O_3 keine stärkere

Wechselwirkung feststellten; denn sie heizten ihre Proben gerade nur so hoch aus, daß ihre Oberflächen praktisch noch vollständig mit Hydroxylgruppen bedeckt waren. Die von T e r e n i n beobachteten schwachen Banden bei 1625, 1660 und 1698 cm^{-1} konnten von uns nicht festgestellt werden.

c) Ergebnisse der NOCl-Adsorption



Rotationsschwingungsbanden des gasförmigen NOCl

Obige Abbildung zeigt das von B u r n s und B e r n s t e i n [39] aufgenommene IR-Spektrum des gasförmigen NOCl zwischen 6000 und 400 cm^{-1}. Die Zuordnung der einzelnen Banden zu den Grund-, Ober- und Kombinationsschwingungen ist in Tabelle I wiedergegeben. Aus ihren Spektren errechneten sie mit Hilfe der Gleichung von R a d a k o v i c [40] folgende Werte für die Kraftkonstanten im NOCl: f_{NO} = 13,97 x 10^5, f_{NCl} = 1,92 x 10^5, f_{ClO} = 1,30 x 10^5 in dyn/cm.

Tab. I: Schwingungsfrequenzen des gasförmigen NOCl

ν [cm^{-1}]		PR.Aufspalt. [cm^{-1}]	Zuordnung
5303	schwach		$3\nu_1$
4160	"	15	$2\nu_1 + \nu_2$
3898	"	14	$2\nu_1 + \nu_3$
3568	mittel	15	$2\nu_1$
2395	" PQR	18	$\nu_1 + \nu_2$
2131	" PQR	20	$\nu_1 + \nu_3$
1799	stark PQR	19	ν_1
1248	sehr schwach		$2\nu_3 + \nu_2$
1207	"		$\nu_1 - \nu_2$
1148	"		$2\nu_2$
923	stark PR	15	$\nu_2 + \nu_3$
664	sehr schwach		$2\nu_3$
592	stark PR	18	ν_2
332			ν_3

Aus Elektronenbeugungsversuchen erhielten K e t e l a a r und P a l m e r [41] für den ON- und den NCl-Abstand sowie für den O-N-Cl-Winkel: r_{ON} = 1,14 ± 0,02 Å, r_{NCl} = 1,95 ± 0,01 Å, ∢ O-N-Cl = 116 ± 2°. Abb. 13 zeigt das aus all diesen Werten ermittelte Bild der drei Grundschwingungen des NOCl

ν_1=1799cm^{-1} ν_2=592cm^{-1} ν_3=332cm^{-1}

Grundschwingungsarten des NOCl

Die von uns während der Adsorption von NOCl beobachteten, gegenüber der Bande ν_1 des gasförmigen NOCl kurzwellig verschobenen Banden lassen sich z.T. nur sehr schwer deuten, weil zur Unterstützung der Annahme, daß auch bei kurzwelliger Verschiebung der Bande ν_1 noch adsorbiertes NOCl vorliegt, bisher nur wenige Indizien vorhanden sind. H i s a t s u m e und M i l l e r , jr.[42] fanden beim Übergang des NOCl vom gasförmigen zum festen Zustand in den IR-Spektren unerwartete Veränderungen: die NO-Valenzschwingung nahm zu (1888 cm^{-1}) die beiden anderen ab (487 und 243 cm^{-1}). Dies unterstützte die schon früher von P a u l i n g geäußerte Ansicht, daß eine Mesomerie vorliegt:

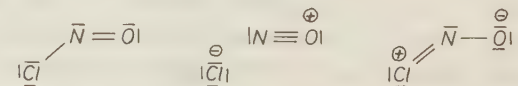
$$Cl - N = O \qquad Cl^- N \equiv O^+$$

Nach Untersuchungen von B e l l a m y [43,44] erhöht sich die NO-Frequenz ebenfalls, wenn das NOCl in polaren Lösungsmitteln gelöst wird: CCl_4 (1814 cm^{-1}), Benzol (1836 cm^{-1}), Dioxan (1859 cm^{-1}), Acetonitril (1874 cm^{-1}) Nitromethan (1881 cm^{-1}). Die Frequenz steigt mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, es liegt aber keine Komplexbildung vor. B e l l a m y vermutet irgendeine Art von Lösungsmitteldipolwechselwirkung, bei der die polaren Lösungsmittel eine Erhöhung im Beitrag der ionischen kanonischen Form $Cl^- N \equiv O^+$ hervorrufen.

Bei der Adsorption von NOCl am Kieselgel kann man die Banden im wesentlichen in zwei Gruppen aufteilen: Eine, bei der die Banden bereits bei geringem NOCl-Druck erscheinen und deren Intensität mit steigendem Druck nur noch mäßig zunimmt, und eine zweite stark druckabhängige Bandengruppe. Letztere soll zuerst besprochen werden. Zu ihr gehören die Banden bei 1835, 2150, 2408 und 3600 cm^{-1} sowie die inverse Bande bei 3745 cm^{-1}. Diese Banden und die Zu- und Abnahme ihrer Intensität mit dem NOCl-Dampfdruck und beim Desorbieren lassen sich am einfachsten erklären, wenn man physikalische Adsorption des NOCl an die freie Silanolgruppe über eine Wasserstoffbrücke annimmt. In einem solchen

Falle muß nämlich die OH-Bande der Silanolgruppe langwellig verschoben und wegen des Doppelpotentials, in dem sich das Proton bewegt, breiter erscheinen. Die breite Bande bei 3600 cm^{-1} und die inverse Bande bei 3745 cm^{-1} entsprechen genau diesen Bedingungen. Vergleich der anderen drei Banden mit den Frequenzen und Intensitäten der Banden des gasförmigen NOCl läßt folgenden Schluß zu: Die Bande bei 1835 cm^{-1} entspricht der Grundschwingung ν_1 des gasförmigen NOCl und ist gegenüber dieser um 36 cm^{-1} kurzwellig verschoben, die Banden bei 2150 und 2408 cm^{-1} entsprechen den Kombinationsschwingungen $\nu_1 + \nu_3$ und $\nu_1 + \nu_2$ und sind gegenüber diesen um 19 bzw. 13 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Zieht man von letzteren die Frequenz ν_1=1835 cm^{-1} (' bezeichne die verschobene Frequenz) ab, so erhält man ν_2' = 573 cm^{-1} und ν_3' = 315 cm^{-1}. ν_2' und ν_3' sind gegenüber ν_2 und ν_3 langwellig um 19 bzw. 17 cm^{-1} verschoben. Es liegt also ein Fall ähnlich dem des NOCl in polaren Lösungsmitteln vor. Die Kraftkonstante f_{NO} ist größer geworden, wogegen sich die beiden anderen f_{NCl} und f_{OCl}, verringert haben. Da grundsätzlich jedes der drei Atome im NOCl als Elektronendonator für eine H-Brückenbindung in Frage kommt, ist es äußerst schwierig festzustellen, wie das NOCl an die Silanolgruppe gebunden wird. Dazu bedarf es wahrscheinlich einer tiefergehenden theoretischen Untersuchung.

Mit Hilfe einer Plausibilitätsbetrachtung ist es aber wenigstens möglich, eine H-Brückenbindung zum O-Atom des NOCl auszuschließen. Aufgrund der Kenntnisse über die Kraftkonstanten, die Atomabstände und den Cl-N-O-Winkel weiß man nämlich, daß der Anteil der ionischen Grenzform (II) am Gesamtzustand des NOCl etwa 39 % beträgt.

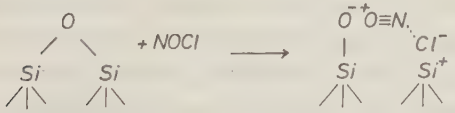


I *II* *III*

Die Grenzform (I) ist mit etwa 49 % und die Form III mit 12 % beteiligt.

Bei Wasserstoffbrückenbindung ist der Gesamtzustand eine Kombination aus den protomeren Grenzformen X - H ··· Y und X^- ··· H - Y^+. Eine Bindung des NOCl an die Silanolgruppe durch H-Brückenbildung zum Cl-Atom hätte nach diesem Schema eine Erhöhung des Anteils der ionalen Grenzform II für das NOCl zur Folge, was unseren Messungen entsprechen würde. Ebenso würde aber auch eine H-Brücke zum N-Atom den ionalen Anteil erhöhen, dagegen eine H-Brücke zum O-Atom nicht.

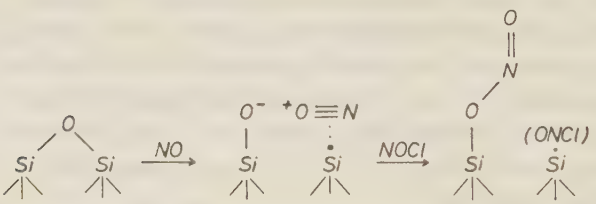
Von den übrigen Banden des Spektrums liegt die bei 2347 cm^{-1} derart kurzwellig, daß ihre Erklärung nur unter Annahme eines Adsorptionstyps möglich ist, bei dem das NOCl in vollständig ionaler Form vorliegt. Ein solcher Typ läßt sich formulieren, indem man eine Wechselwirkung mit einer gespannten Sauerstoffbrücke der Oberfläche ähnlich wie bei der Adsorption des NO annimmt:



Nach dieser Vorstellung kommt die Bindung an die Oberfläche durch Dipolwechselwirkung zustande. Hierfür spricht auch, daß die Bande nach dem Desorbieren bei 20 °C vollständig zurückgegangen ist.

Es bleiben noch die beiden Banden bei 1915 und 1752 cm^{-1} zu klären. Wie bereits erwähnt, befindet sich bei niedrigen Dampfdrucken relativ viel NO in der Gasphase und außerdem liegt ein Gleichgewicht des NOCl mit NO und Cl_2 vor. Dieses NO kann in der beschriebenen Weise mit den gespannten Sauerstoffbrücken in Wechselwirkung treten. Es ist zu vermuten, daß die entstehenden hochaktiven Stellen sofort

mit NOCl weiterreagieren, weil eine dieser NO-Bindung entsprechende Bande im Spektrum entweder sehr schnell wieder verschwindet oder gar nicht erst auftritt.



Daß eine chemische Bindung und nicht etwa auch eine Bindung durch Dipolwechselwirkung vorliegt, fordert die Bande bei 1752 cm^{-1}. Ihre Erklärung ist nämlich nur durch die Annahme möglich, daß bei der Adsorption eine (-N=O)-Gruppe gebildet wird. Eine solche liegt aber gerade im $\geqslant$Si - O-N = O vor. Bei der Bindung $\geqslant$Si·(ONCl) liegt das NOCl sicher mit relativ hohem ionischen Anteil vor. Die Bande bei 1915 cm^{-1} wird man also der NO-Schwingung dieser Adsorptionsstelle zuordnen können. Nach den Desorbieren bei 20 °C ist sie etwas kurzwellig zu 1931 cm^{-1} verschoben, was vielleicht auf eine schwache Wechselwirkung mit den zurückgebildeten OH-Gruppen oder benachbarten Adsorbatgruppen schließen läßt. Nach Ausheizen bei 150 °C im Vakuum ist die Bande zurückgegangen, vermutlich unter Bildung von $\geqslant$Si - Cl und NO.

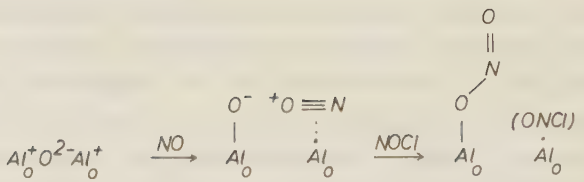
Das $\geqslant$Si-O-N=O ist sicherlich in der Lage, mit benachbarten Silanolgruppen H-Brücken zu bilden. Dies würde einmal die schwache Bande bei 3500 cm^{-1} erklären und zum anderen, warum die freie Silanolgruppe nach Desorption des physikalisch gebundenen NOCl nicht vollständig zurückgebildet wird. Die Bande bei 3500 cm^{-1} zeigt nämlich dieselben Desorptionseigenschaften wie die bei 1752 cm^{-1}. Die Intensität der letzteren nimmt erst nach Ausheizen bei über 600 °C im Vakuum ab.

Bisher wurde der im Leerspektrum bei 3810 cm^{-1} auftretenden schwachen Schulter, sowie den mit ihr im Relativspektrum verbundenen schwachen inversen Banden keine Beachtung

geschenkt. Diese Banden wurden bei Transmissionsmessungen von keinem der zitierten Autoren beobachtet. Vermutlich ist die Schulter auf eine Abnahme des Reflexionskoeffizienten des SiO_2-Pulvers in diesem Frequenzgebiet zurückzuführen und die inversen Banden kommen durch eine Veränderung dieses Koeffizienten bei der Adsorption zustande.

Die Deutung der Spektren, die man bei der Adsorption von NOCl an Al_2O_3 erhält, wird dadurch sehr erschwert, daß es an der Oberfläche des Al_2O_3 bis zu fünf verschiedene freie OH-Gruppen geben kann. Banden, die durch Wasserstoffbrückenbindung gestört werden, müssen entsprechend den unterschiedlichen OH-Typen auch unterschiedliche Verschiebungen im Spektrum zeigen. Es ist also gegenüber den entsprechenden Banden beim SiO_2 mit einer Verbreiterung der Banden beim Al_2O_3 zu rechnen. Eine weitere Erschwerung tritt dadurch ein, daß NO an Lewis-sauren Stellen der Al_2O_3-Oberfläche fest gebunden werden kann. Durch Überlappung all dieser Banden zeigt das Spektrum bei höheren NOCl-Drucken zwischen 1750 und 2300 cm^{-1} praktisch nur noch eine breite intensive Absorptionsbande.

Bei niedrigem NOCl-Druck erscheinen im Spektrum zunächst eine intensive scharfe Bande bei 2256 cm^{-1} und eine breite mittlere Bande bei 1960 cm^{-1}. Vergleich mit den Spektren der NO-Adsorption zeigt bis auf eine leichte kurzwellige Verschiebung der scharfen Bande eine recht gute Übereinstimmung. Daraus ist zu schließen, daß beim Beginn der Adsorption im wesentlichen NO adsorbiert wird. Die Bande bei 1960 cm^{-1} kann man der Gruppe Al_o-N≡O zuschreiben, die bei weiterer NOCl-Adsorption sicher erhalten bleibt. Damit sind aber die Lewis-sauren Stellen der Al_2O_3-Oberfläche für die Adsorption von NOCl zum größten Teil vergiftet. Mit Erhöhung des NOCl-Druckes verschwindet die Bande bei 2256 cm^{-1} und das Spektrum ist in diesem Augenblick durch das Auftreten der starken Bande bei 1900 cm^{-1} und 1550 cm^{-1} charakterisiert. Daraus läßt sich wie beim SiO_2, diesmal aber mit größerer Sicherheit schließen, daß NOCl mit der hochaktiven (Al_o-O^-, Al···N O^+)-Stelle weiterreagiert.



Die Bande bei 1550 cm^{-1} kann man der (O=N-)-Schwingung in der (Al_o-ONO)-Gruppe zuordnen und der Gruppe Al_o·(ONCl) die Bande bei 1900 cm^{-1}. Auch hier muß vorerst offen bleiben, wie das NOCl an das Al-Atom gebunden ist.

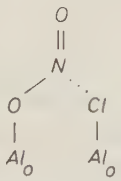
Die Lewis-sauren Al-Atome der Oberfläche sind tetraedrisch mit drei O-Atomen koordiniert, ähnlich wie im $AlCl_3$. Nach Messungen von G e r d i n g und H o u t g r a a f [45] liegt die NO-Schwingungsfrequenz des Komplexes NOCl·$AlCl_3$ bei 2236 cm^{-1}. Eine ähnlich hohe Frequenz hat man bei der Bindung des NOCl an ein Lewis-saures Al-Atom des Al_2O_3 zu erwarten. Vermutlich entspricht ihr die schwache Bande bei 2200 cm^{-1}. Ihre geringe Intensität läßt sich durch die oben erwähnte Vergiftung der reaktiven Stellen erklären.

Wasserstoffbrückenbindung des NOCl an die OH-Gruppen der Al_2O_3-Oberfläche wird durch folgende Veränderungen im Spektrum mit steigendem Druck nahegelegt: Es treten eine inverse Bande bei 3745 und eine entsprechend den verschiedenen OH-Gruppen recht breite verschobene OH-Bande bei 3480 cm^{-1} auf. Die Banden bei ≈1830, ≈2150 und 2435 (bzw. 2540) cm^{-1} lassen sich den Schwingungen ν_1, $\nu_1 + \nu_3$ und $\nu_1 + \nu_2$ des NOCl zuordnen. Die Verschiebung dieser Schwingungen ist analog der beim SiO_2 beobachteten.

Anders als beim SiO_2 wird beim Desorbieren die ursprüngliche OH-Bande nicht zurückgebildet, vielmehr nimmt die Intensität der inversen Bande noch zu und die verschobene OH-Bande wird noch breiter, obwohl das physikalisch gebun-

dene NOCl desorbiert wird. Der Vorgang geht offenbar parallel mit dem Verschwinden der Bande bei 1550 und dem Erscheinen zweier neuer Banden bei 1582 und 1617 cm^{-1}. Weiter ist die Abnahme der Intensität der verschobenen OH-Bande mit der Intensitätsabnahme der Bande bei 1582 cm^{-1} während des Ausheizens im Vakuum verbunden. Dieser Vorgang beruht sicher auf der gegenüber dem SiO_2 höheren Basizität der Al_2O_3-Oberfläche und läßt sich vermutlich wie folgt erklären: Beim Desorbieren des physikalisch gebundenen NOCl werden die Oberflächen-OH-Gruppen wieder frei und können mit der (Al_o-ONO)-Gruppe in Wechselwirkung treten. Dadurch wird die (-N=O)-Schwingung dieser Gruppe kurzwellig nach 1582 cm^{-1} verschoben. Beim Ausheizen im Vakuum wird die OH-Gruppe mit der (-N=O)-Gruppe als HNO_2 abgespalten und auf der Oberfläche entsteht eine gespannte Sauerstoffbrücke.

Schon während des Desorbierens bei 20 °C geht auch die Intensität der Bande bei 1900 cm^{-1} zurück. Denkbar wäre, daß während der Desorption NO abgespalten wird und die (Al_o-Cl)-Gruppe mit der (Al_o-ONO)-Gruppe in Wechselwirkung tritt.



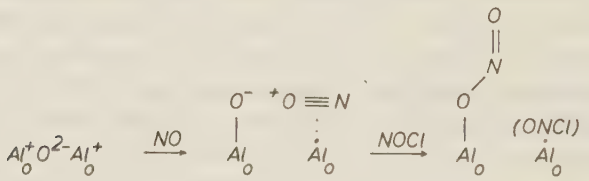
Diese Gruppe könnte die Bande bei 1610 cm^{-1} erklären.

Die übrigen Banden gehen erst oberhalb 300 °C beim Ausheizen im Vakuum merklich zurück.

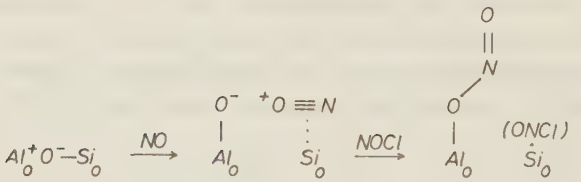
Wie beim SiO_2 und Al_2O_3 kann man auch bei der Adsorption von NOCl am Crack eine stark vom Druck abhängige und eine vom Druck nur mäßig abhängige Bandengruppe unterscheiden. Zur ersteren gehören die drei Banden bei 1845, 2175 und 2420 cm^{-1} sowie die inverse und die langwellig verschobene OH-Bande bei 2730 und 3600 cm^{-1} (bzw. die inverse und die verschobene OD-Bande bei 2775 und 2670 cm^{-1}). Diese Banden

sind genauso wie beim SiO_2 und Al_2O_3 durch physikalische Adsorption des NOCl an die SiOH-Gruppe des Crack durch Wasserstoffbrückenbildung erklärbar.

Vergleich mit den Spektren der NO-Adsorption zeigt, daß die Bande bei 2112 cm^{-1} sicher auf die Adsorption von NO an die reaktiven ($\geqslant$Al)-Stellen wie beim Al_2O_3 zurückgeführt werden kann:



bzw.



Den NO-Schwingungen in den Bindungen $Al_o \cdot (ONCl)$ bzw. $Si_o \cdot (ONCl)$ wird man die Bande bei 1905 cm^{-1} zuordnen können. Nach dem Desorbieren bei 20 °C geht die Bande nicht vollständig zurück und ihr Maximum hat sich nach 1925 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Diese Bande tritt nach Desorption auch beim SiO_2, nicht aber beim Al_2O_3 auf. Damit liegt ein weiteres Indiz für die Existenz einer (Al^+O^--Si)-Gruppe an der Oberfläche des Crack vor.

Das Gebiet der (-N=O)-Schwingung um 1600 cm^{-1} läßt sich beim Crack leider nicht in Reflexion untersuchen, da er in diesem Gebiet wie das SiO_2-Pulver nur noch schwach reflektiert.

Die beinahe vollständige Rückbildung des freien Oberflächenhydroxyls (bzw.-OD) liegt vermutlich am relativ großen Abstand der Hydroxylgruppe von der Gruppe Al_o-ONO, der nur

eine schwache Wechselwirkung dieser Gruppen erlaubt.

Zur eindeutigen Klärung der Wechselwirkungen des NOCl mit den Oberflächen wäre es wünschenswert gewesen, zumindest beim Al_2O_3 auch die (-O-N=)-Schwingung untersuchen zu können. Diese liegt aber etwa zwischen 1300 und 1000 cm^{-1} und damit außerhalb unseres Meßbereichs.

C. ADSORPTION VON NOCl UND NO an MgO- UND CaO-PULVERN

1. Meßergebnisse

a) Adsorption von NOCl an MgO

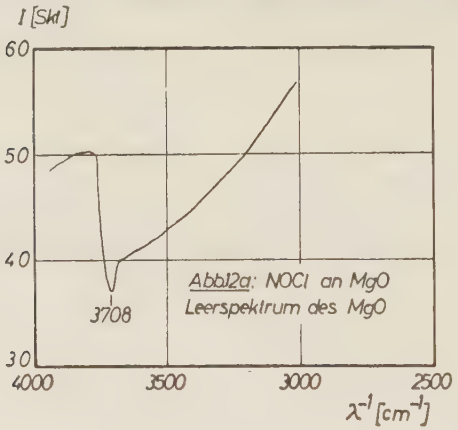
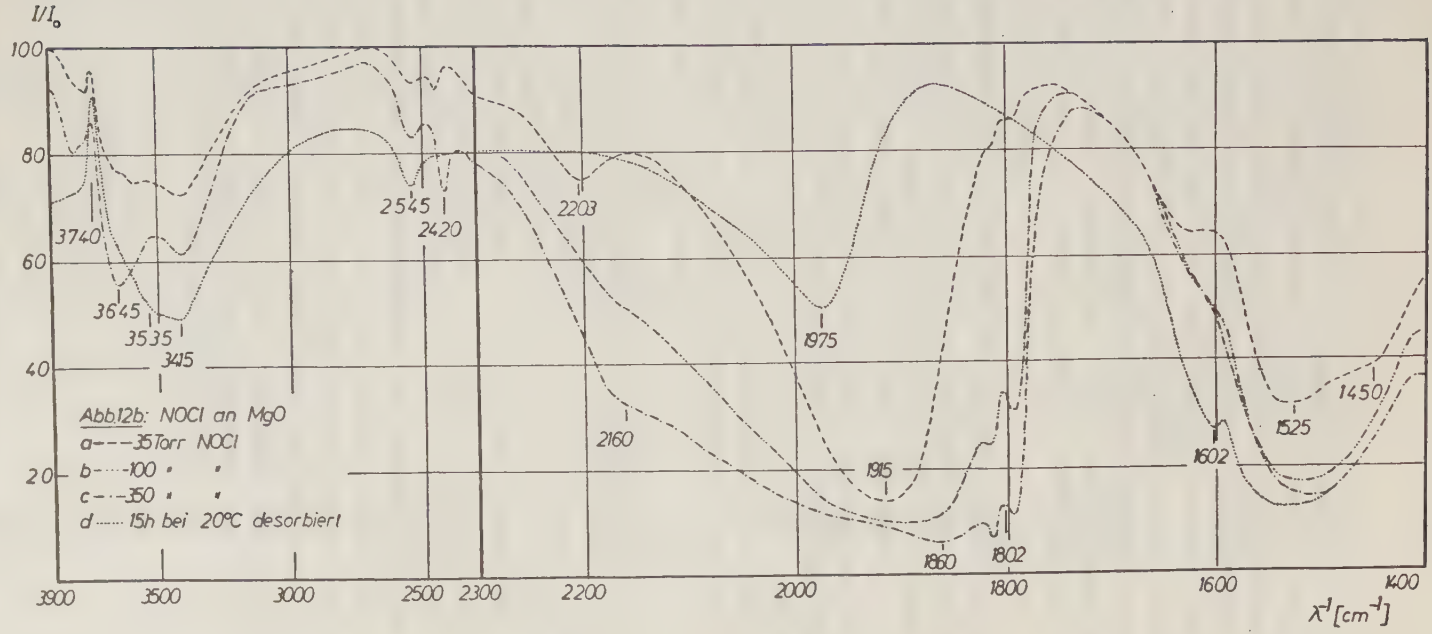
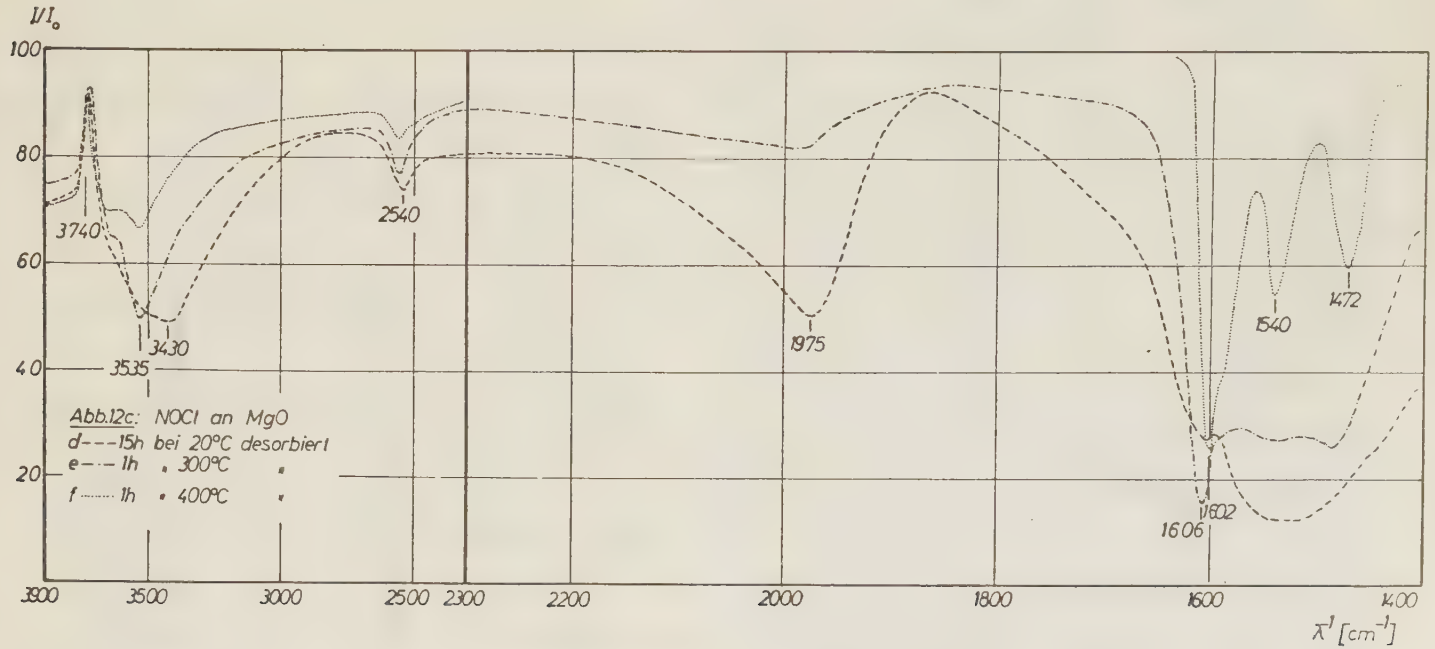


Abb12a: NOCl an MgO
Leerspektrum des MgO

Zur Adsorption wurde das Magnesiumoxidpulver (Fa. Merck) 58 h bei 650 °C im Vakuum ausgeheizt (Enddruck einige 10^{-6} Torr). Abb. 12a zeigt das Leerspektrum des ausgeheizten MgO im Gebiet der OH-Valenzschwingungen. Es tritt nur eine schwache Bande bei 3708 cm^{-1} auf. In Abb. 12b sind die während der NOCl-Adsorption beobachteten Adsorbatspektren wiedergegeben. Ähnlich wie bei den bereits besprochenen Pulvern treten im Spektrum mehr und weniger vom NOCl-Druck abhängige Banden auf. Gegenüber diesen zeigen sich aber doch einige wesentliche Veränderungen, was aufgrund der stärker ausgeprägten basischen Eigenschaften des MgO-Pulvers auch zu erwarten ist.

Im OH-Gebiet nimmt die Intensität der ursprünglichen OH-Bande mit steigendem NOCl-Druck ab, dafür erscheinen zwei neue Banden bei 3645 und 3415 cm^{-1}, erstere ist stark vom Druck abhängig, letztere ist dagegen schon bei kleinem Druck relativ stark. Schon bei niedrigem Druck treten im


I/I₀
100
80
60
40
20
3740
3645
3535
3415
2545
2420
2203
2160
1975
1915
1860
1802
1602
1525
1450
3900
3500
3000
2500
2300
2200
2000
1800
1600
1400
λ⁻¹ [cm⁻¹]
Abb.12b: NOCl an MgO
a---35 Torr NOCl
b-----100 " "
c---350 " "
d----- 15h bei 20°C desorbiert


I/I₀
100
80
60
40
20
3740
3535
3430
2540
1975
1602
1606
1540
1472
Abb.12c: NOCl an MgO
d---15h bei 20°C desorbiert
e-·-1h " 300°C "
f·····1h " 400°C "
3900
3500
3000
2500
2300
2200
2000
1800
1600
1400
ν' [cm⁻¹]

mittleren Teil des Spektrums eine schwache Bande bei 2203 und eine äußerst starke Bande bei 1915 cm^{-1} auf, im rechten Teil des Spektrums eine schwache Bande bei 1625 und zwei stärkere bei 1525 und 1450 cm^{-1} auf. Die Intensität der beiden letzten wächst mit dem Druck noch an, so daß sie schließlich nicht mehr unterschieden werden können. Im mittleren Spektralbereich treten mit steigendem Druck weitere Banden auf: eine sehr schwache bei 2545, eine schwache bei 2420, drei mittlere bei $\approx$ 2160, $\approx$ 1975, $\approx$ 1860 cm^{-1} und eine schwache Doppelbande bei 1802 cm^{-1}.

Während des Desorbierens bei 20 °C nimmt die ursprüngliche Oberflächen-OH-Bande weiter ab, und die Bande bei 3645 cm^{-1} geht wieder zurück, während die bei 3415 cm^{-1} an Intensität zunimmt und eine neue Bande bei 3535 cm^{-1} auftritt. Mit der Zu- und Abnahme dieser Banden ist offensichtlich die Zunahme der Bande bei 1625 cm^{-1} und deren langwellige Verschiebung zu 1602 cm^{-1} sowie die kurzwellige Verbreiterung der Bande bei 1525 cm^{-1} verbunden. Im mittleren Bereich des Spektrums gehen alle Banden bis auf die sehr schwache bei 2545 und die mittlere bei 1975 cm^{-1} zurück.

Beim Ausheizen der Probe im Vakuum (Abb. 12c) verschwindet im OH-Bereich mit steigender Temperatur zunächst die Bande bei 3430 cm^{-1}, während die bei 3535 cm^{-1} erst noch an Intensität zunimmt (bis $\approx$ 300 °C), oberhalb von 400 °C aber auch zurückgeht. Diese inverse Bande bleibt dabei unverändert erhalten. Das schwache Maximum bei 2540 cm^{-1} nimmt mit steigender Temperatur langsam ab und die Bande bei 1975 cm^{-1} ist bereits bei 100 °C verschwunden. Der rechte Teil des Spektrums ändert sich mit steigender Ausheiztemperatur in sehr charakteristischer Weise, es kristallisieren sich immer schärfere Maxima heraus: Nach dem Ausheizen bei 400 °C findet man eine Bande bei 1602 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1570 cm^{-1} sowie zwei Banden bei 1540 und 1472 cm^{-1}.

b) Adsorption von NO an MgO

Abb. 13 zeigt das Spektrum der NO-Adsorption an MgO, das 52 h bei 640 °C im Vakuum ausgeheizt wurde. Die Intensität der OH-Bande des MgO-Pulvers blieb während der Adsorption unverändert, und es erschienen auch keine verschobenen OH-Banden. Nur drei mittlere Banden bei 2270, 1902 und 1849 cm^{-1} sowie eine sehr schwache Bande bei 1876 cm^{-1} wurden beobachtet. Während des Desorbierens bei 20 °C gingen alle Banden zurück.

c) Adsorption von NOCl an CaO

Die Oberflächen von CaO sind bisher nicht besonders gut untersucht worden. Der eigentliche Grund dafür dürfte wohl sein, daß CaO-Pulver stets durch eine relativ große Menge Carbonat verunreinigt sind. Letzteres läßt sich zwar durch Ausheizen der Pulver teilweise entfernen, jedoch benötigt man dazu so hohe Temperaturen, daß dabei leider auch die Oberfläche der Pulver dehydratisiert wird. Trotz dieser Schwierigkeiten wurde NOCl an CaO adsorbiert, da es im Rahmen dieser Arbeit von Interesse war, die Wechselwirkung des NOCl mit einer stark basischen Oberfläche zu studieren. Dazu wurde CaO-Pulver, das durch 16-stündiges Mahlen von Marmor (Fa. Merck) in einer Kugelmühle gewonnen wurde, 60 h bei 630 °C im Vakuum ausgeheizt. Danach war zwar noch nicht alles Carbonat entfernt, aber die CaO-Oberfläche auch noch nicht vollständig dehydratisiert, was durch eine schwache OH-Bande bei 3650 cm^{-1} angezeigt wurde.

Z.T. sind die bei der Adsorption aufgenommenen Banden (Abb. 14) viel schwächer als bei MgO. In der OH-Gegend treten eine schwache inverse Bande bei 3650 und eine schwache Bande bei 3560 cm^{-1} auf. Letztere verschwindet wieder nach dem Ausheizen der Probe bei 100 °C im Vakuum. Im mittleren Spektralbereich erscheint zunächst bei niedrigem NOCl-Druck eine stärkere Bande bei 1932 cm^{-1}. Mit steigendem Druck erkennt man Banden bei 2415, 2150, 1960, 1850 cm^{-1} und eine Doppelbande bei 1802 cm^{-1}. Nach dem Desorbieren bei 20 °C sind bis auf die Bande bei 1960 cm^{-1} alle Banden wieder

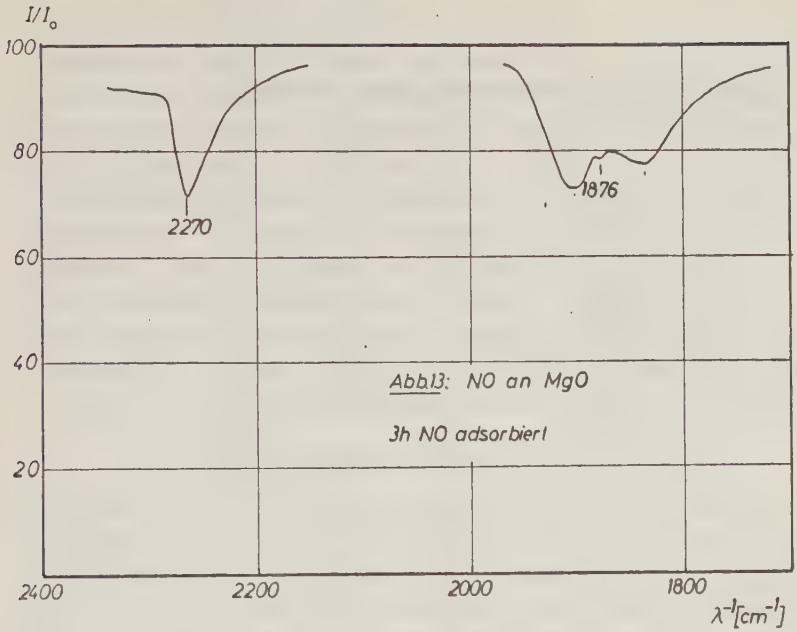


Abb.13: NO an MgO

3h NO adsorbiert

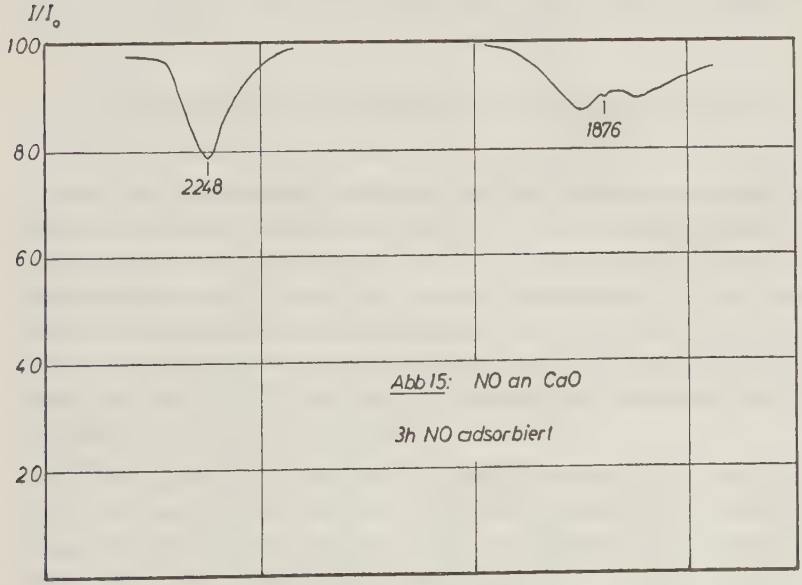
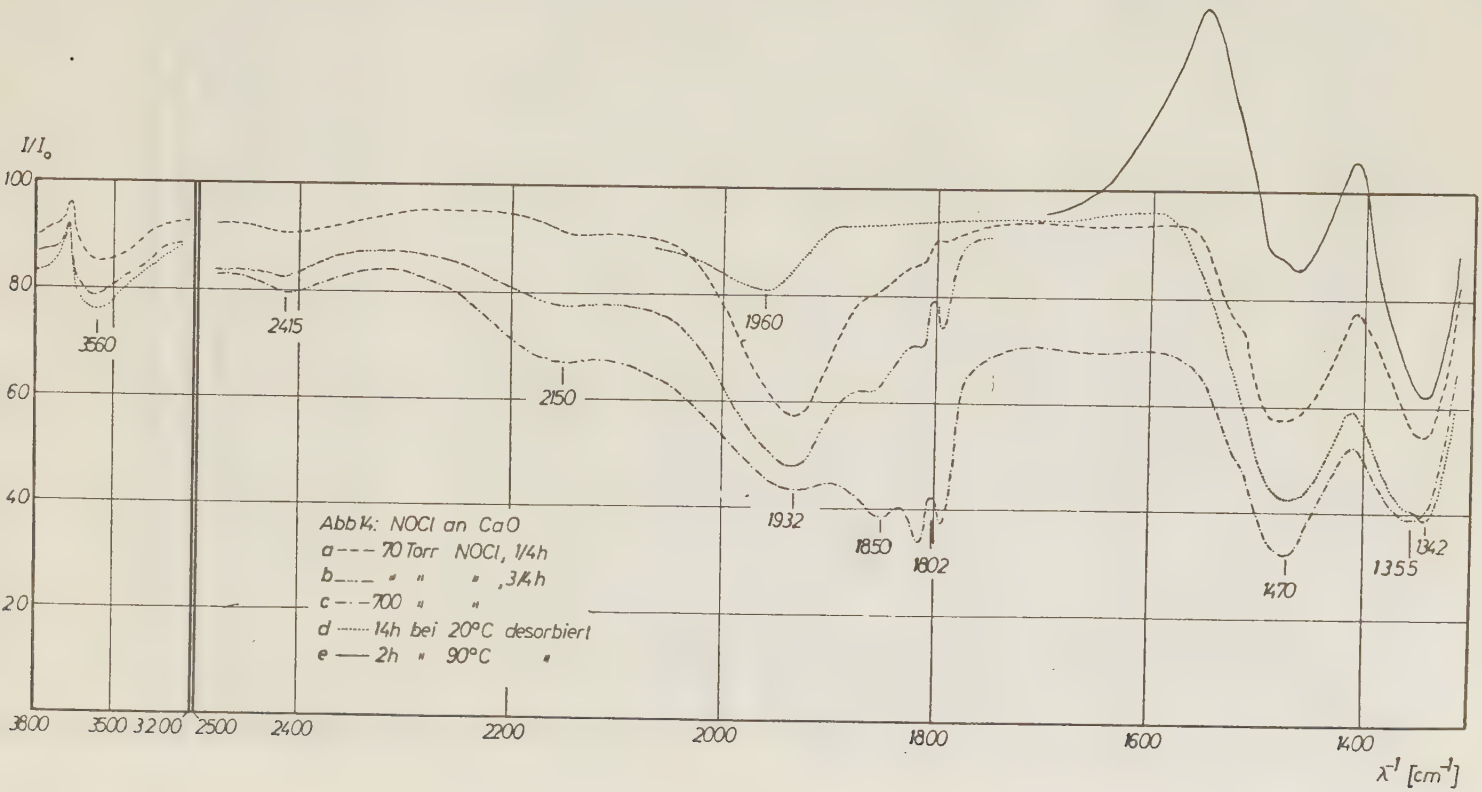


Abb.15: NO an CaO

3h NO adsorbiert


I/I₀
100
80
60
40
20
3560
2415
2150
1960
1932
1850
1802
1470
1355
1342
3800
3500
3200
2500
2400
2200
2000
1800
1600
1400
λ⁻¹ [cm⁻¹]
Abb 14: NOCl an CaO
a --- 70 Torr NOCl, 1/4h
b ___ " " " ,3/4 h
c - - 700 " "
d ..... 14h bei 20°C desorbiert
e —— 2h " 90°C "

zurückgegangen. Während des Ausheizens bei 100 °C im Vakuum verschwindet auch diese.

Im rechten Teil des Spektrums erscheinen schon bei niedrigen Drucken zwei mittlere Banden bei 1470 und 1342 cm^{-1} sowie eine schwache Schulter bei 1520 cm^{-1}. Bei Erhöhung des Druckes scheint eine weitere Bande bei 1355 cm^{-1} hinzuzukommen, die während der Desorption bei 20 °C wieder verschwindet. In diesem Gebiet müssen die Banden mit besonderer Vorsicht betrachtet werden, da hier auch ein Teil der Carbonatschwingungen liegt. Es wäre daher nicht sehr sinnvoll, weitere Ausheizstudien zu treiben, da nicht kontrolliert werden kann, wie sich die Carbonatbanden beim Ausheizen der Probe verändern.

d) Adsorption von NO an CaO

Das CaO-Pulver wurde ähnlich wie für die NOCl-Adsorption 50 h bei 630 °C im Vakuum ausgeheizt. Das Spektrum des adsorbierten NO (Abb. 15) zeigt wie beim MgO schwache Banden bei 2248, 1839, 1843 cm^{-1} und eine sehr schwache Bande bei 1876 cm^{-1}. Alle Banden gehen während der Desorption bei 20 °C zurück.

2. Diskussion der Meßergebnisse und Interpretation

A n d e r s o n u.a.[46-48] untersuchten i.r.-spektroskopisch die Dehydratation beim Ausheizen von Magnesiumhydroxidpulvern sowie die Rehydratation von hochausgeheiztem MgO. Beim Ausheizen bis zu 300 °C im Vakuum wird zunächst nur physikalisch gebundenes Wasser abgegeben. Bei weiterem Ausheizen werden eine scharfe Bande bei 3752 cm^{-1} und eine schwächere breitere Bande bei 3610 cm^{-1} beobachtet. Letztere ist bei 750 °C völlig zurückgegangen. Oberhalb 900 °C beginnt das Pulver zu sintern.

Beim SiO_2 und Al_2O_3 wurden die Valenzforderungen des Kations und der Gitterstruktur durch die Bildung von Oberflächenhydroxylgruppen befriedigt. Dagegen scheint eine solche Forderung beim kubischen MgO a priori nicht vorzuliegen.

Obwohl aus dem Hydroxid durch Ausheizen hergestelltes MgO nicht notwendig Oberflächen kleinster Energie, entsprechend den (100)-Ebenen des kubischen MgO-Einkristalls, haben muß, deuten nicht nur spektroskopische Messungen auf solche Flächen bei den Pulvern hin. Aus den spektroskopischen Daten geht hervor, daß während der Rehydratation von hochausgeheiztem MgO vom Bedeckungsgrad 0,11 $H_2O/Å^2$ ($9H_2O/100\ Å^2$) an molekulares Wasser an der Oberfläche gebunden wird. Aus Messungen der Adsorptionsisothermen erhält man bei Auftragen des Bedeckungsgrades gegen die Temperatur bei $9H_2O/100\ Å^2$ einen scharfen Knick der Kurve. Dies stimmt mit den Rechnungen von A n d e r s o n [46] überein, der unter Annahme von (100)-Ebenen ausrechnete, daß alle terminalen Valenzen der Fläche bei einem Bedeckungsgrad von $9H_2O/100\ Å^2$ befriedigt seien.

Die (100)-Fläche entspricht einer kubischen Anordnung von Mg^{2+}- und O^{2-}-Ionen. Im einfachsten Fall besteht die Chemisorption von H_2O an dieser Fläche aus der Bindung von OH^- an das Kation und von H^+ an ein benachbartes O^{2-}-Ion des MgO-Gitters. Die ideal hydratisierte Oberfläche besteht somit aus einer kubischen Anordnung von Hydroxylgruppen in zwei verschiedenen elektrostatischen Subebenen. A n d e r s o n ordnet die scharfe IR-Bande bei 3752 cm^{-1} der oberen Schicht von "freien" OH-Gruppen, die an das Mg^{2+}-Ion gebunden sind, zu und die breitere schwächere Bande bei 3610 cm^{-1} der unteren Schicht.

Wegen der gegenüber SiO_2 und Al_2O_3 stärker ionischen Natur des MgO ist zu erwarten, daß die freien Oberflächen-OH-Gruppen weniger covalent sondern eher als OH^--Ionen gebunden sind. K r y l o v und Mitarbeiter[49] beobachteten bei der Adsorption von CO_2 verschiedene basische Zentren an der Oberfläche von teilweise dehydratisiertem Magnesiumhydroxid: (a) stark basische O^{2-}-Zentren, die während der Adsorption zu CO^{2-} transformiert werden; (b) stark basische O^{2-}-Stellen, die einer Oberflächen-OH-Gruppe benachbart sind; (c) schwach basische OH-Gruppen der Oberfläche. M a l i n o w s k i und Mitarbeiter[50] stellten jedoch

fest, daß die Zahl der aktiven Zentren auch bei höher ausgeheiztem MgO bei der Adsorption von CO_2 konstant ist und in allen Proben derselbe Typ von aktiven Zentren wirken muß, der nicht mit OH-Gruppen identifiziert werden kann.

Über i.r.-spektroskopische Untersuchungen der Oberflächeneigenschaften des CaO konnte bisher noch nichts in der Literatur gefunden werden. Da aber das Oxid dieselbe Symmetrie A_h^5 wie das MgO aufweist, sind sicher ähnliche Eigenschaften zu erwarten.

Die bei der Adsorption von NO an Magnesium- und Kalziumoxid beobachteten kurzwelligen Banden bei 2270 (MgO) und 2248 cm^{-1} (CaO) lassen sich hier nicht wie bei den bereits besprochenen Oxiden durch Wechselwirkung mit gespannten Sauerstoffbrücken erklären. Man muß annehmen, daß das NO an eine $Me^{2+}O^{2-}$-Gruppe adsorbiert wird, indem das antibindende Elektron des NO teilweise zum Kation übergeht und Coulombwechselwirkung zwischen dem negativen Sauerstoff und dem NO^+ stattfindet. Die aufgrund dieser Vorstellung zu erwartende schwache Bindung des NO an die Oberfläche wird durch den Rückgang der Banden während der Desorption bei 20 °C bestätigt.

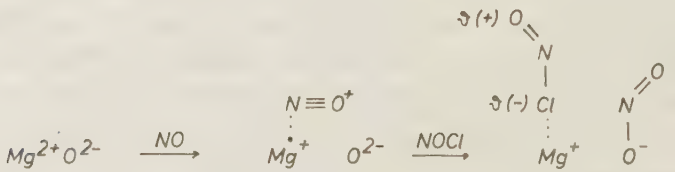
Die bei beiden Oxiden auftretenden Bandengruppen mit drei Maxima und dem Zentrum bei 1876 cm^{-1} entsprechen vermutlich den P-, Q- und R-Zweigen des gasförmigen NO. Dafür spricht auch, daß diese Banden bereits nach einigen Minuten Desorbierens mit einem Kältebad aus flüssigem N_2 verschwunden sind.

Die Messungen haben gezeigt, daß es für die Adsorption von NO an den Oberflächen des MgO und CaO keine Adsorptionsstellen gibt, die das NO, ähnlich wie es das Lewis-saure Al-Atom an der Oberfläche von Al_2O_3 tut, binden können. Diese Feststellung erleichtert wenigstens etwas die Deutung der Spektren des am MgO und CaO adsorbierten NOCl.

Die Vielfalt der Banden bei der Adsorption und der Desorption von NOCl an MgO ist noch größer als bei der Adsorption an Al_2O_3. Die Spektren sind z.T. jedoch wegen der Schärfe

der einzelnen Maxima übersichtlicher. Auch hier lassen sich zunächst wieder einige stark vom NOCl-Druck abhängige Banden eliminieren. Die schwache Doppelbande bei 1802 cm^{-1} ist die ν_1-Bande des gasförmigen NOCl. Die Maxima bei $\approx$ 1860, $\approx$ 2160 und 2420 cm^{-1} kann man dem an eine der Oberflächen-OH-Gruppen durch H-Brücke gebundenen NOCl zuordnen. Die verschobene stark druckabhängige OH-Bande bei 3645 cm^{-1} und die inverse Bande bei 3740 cm^{-1} zeigen an, daß das NOCl an die von A n d e r s o n [46)] als "freie" Hydroxylgruppe bezeichnete OH-Gruppe gebunden ist. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch den Rückgang dieser Banden (außer der inversen Bande) während der Desorption bei Zimmertemperatur unterstützt.

Wesentlich schwerer lassen sich die übrigen Banden deuten. Die Banden im mittleren Teil des Spektrums müssen, da keine NO-Adsorption vorliegen kann, verschiedenen ionalen Strukturen des NOCl zugeordnet werden. Bereits bei niedrigem NOCl-Druck tritt eine äußerst intensive Absorptionsbande bei 1915 cm^{-1} auf, die zur kurzwelligen Seite hin flacher abfällt. Dieser flachere Abfall wird durch eine weitere etwas druckabhängige Bande bei 1975 cm^{-1} hervorgerufen, mit deren Anwachsen auch die Intensitätszunahme der verschobenen OH-Bande bei 3415 cm^{-1} verbunden zu sein scheint. Da mit dem intensiven Maximum bei 1915 cm^{-1} die starke Bande bei 1525 cm^{-1} gleichzeitig im Spektrum erscheint, kann man versuchen, für diese starken Banden eine ähnliche Erklärung wie im Teil B dieser Arbeit zu finden: Primäre Adsorption von NO erzeugt reaktive Stellen auf der Oberfläche des MgO mit denen das NOCl weiterreagieren kann, vermutlich nach dem Schema:



Die Frequenz von 1915 cm^{-1} läßt darauf schließen, daß das NOCl mit seinem negativen Pol an das Mg^{+} gebunden ist, wobei eine leichte Ladungsverschiebung zugunsten der ionischen Grenzstruktur des NOCl induziert wird. Wasserstoffbrückenbindung der ($Mg^{+}\cdots$Cl-N=O)-Gruppe mit benachbarten Hydroxylgruppen zum N-Atom des NOCl muß zu einer festeren Bindung des NOCl an die Oberfläche führen und gleichzeitig zu einer Erhöhung im Anteil seiner ionischen Grenzform. Während der Desorption bei 20 °C verschwindet die starke Bande bei 1915 cm^{-1}. Dies stärkt die Annahme einer schwachen Dipolbindung des NOCl-Dipols an das Mg^{2+}. Die Bande bei 1975 cm^{-1} geht beim Desorbieren bei Zimmertemperatur noch nicht zurück, wohl aber nach 1-stündigem Ausheizen der Probe bei 80 °C im Vakuum. Diese Bande erfüllt die Forderungen, die durch zusätzliche H-Brückenbindung des NOCl an eine Hydroxylgruppe gestellt wurden. Mit dieser Bande muß eine verschobene OH-Bande verbunden sein: Als solche kann die Bande bei 3415 cm^{-1} identifiziert werden, weil ihre Intensitätszu- und abnahme beim Adsorbieren und Desorbieren genau mit der Bande bei 1975 cm^{-1} parallel geht.

Für die schwache Bande bei 2203 cm^{-1} konnte bisher noch keine ausreichende Erklärung gefunden werden.

Die Adsorptions- und Desorptionsbanden im rechten Teil des Spektrums lassen sich nur in unbefriedigender Weise erklären. Da die hier auftretenden Banden vermutlich die Schwingungen der NO-Doppelbindungen der Nitritogruppe $^{-}$O-N=O wiedergeben, die je nach der Wechselwirkung dieser Gruppe mit benachbarten Atomgruppen andere Frequenzen aufweist, wäre es für eine exakte Interpretation nötig gewesen, auch die NO-Einfachbindungen zu studieren. Deren Frequenzen liegen aber leider außerhalb des zugänglichen Meßbereichs.

Mit der intensiven Bande bei 1915 cm^{-1} erscheint im Spektrum auch die Bande bei 1525 cm^{-1}, die sicherlich der Doppelbindung in der Nitrito-Gruppe $^{-}$O-N=O zuzuordnen ist. Mit steigendem NOCl-Druck wächst sie noch weiter an und verbreitert sich während des Desorbierens bei 20 °C kurz-

wellig. Mit der Verbreiterung dieser Bande erscheint eine weitere verschobene OH-Bande bei 3535 cm^{-1}, die auf eine Wechselwirkung der Nitrito-Gruppe mit benachbarten Hydroxylgruppen unter H-Brückenbildung zurückzuführen ist. Diese OH-Gruppen werden dabei durch die Desorption des physikalisch gebundenen NOCl für diese Reaktion "frei".

Mit dem Rückgang der Bande bei 1915 cm^{-1} beim Desorbieren steigt die Intensität der Bande bei 1625 cm^{-1} rapide an und ihr Maximum verschiebt sich nach 1602 cm^{-1}. Eine weitere Zunahme der Intensität dieser Bande wird beobachtet, wenn die Probe bei 80 °C im Vakuum ausgeheizt wird und die Bande bei 1975 cm^{-1} verschwindet. Dies läßt darauf schließen, daß beim Desorbieren des an das Kation gebundenen NOCl an der Oberfläche $Ca^{2+}Cl^{-}$ unter Abspaltung von NO gebildet wird und das Chloratom mit einer benachbarten Nitritogruppe in Wechselwirkung tritt. Der NO-Schwingung dieser Gruppe muß die Bande bei 1602 cm^{-1} entsprechen.

Beim Ausheizen der Probe im Vakuum zeigt sich deutlich, daß zunächst die Bande bei 1540 cm^{-1} zurückgeht, während die beiden benachbarten Banden bei 1600 und 1472 cm^{-1} kaum an Intensität verlieren, sondern nur schärfer werden. Mit dem Rückgang dieser Bande ist auch der Rückgang der verschobenen OH-Bande bei 3535 cm^{-1} zu beobachten, obwohl die ursprüngliche "freie" OH-Gruppe nicht zurückgebildet wird. Dieser Vorgang läßt sich durch Abspaltung von HNO_2 unter Bildung von Mg^{2+}- und O^{2-}-Ionen auf der Oberfläche erklären.

Aus den gefundenen Indizien läßt sich nun schließen: Die Nitritogruppe tritt entweder mit einem benachbarten Cl-Atom ((N=O)-Schwingung bei 1600 cm^{-1}) oder mit einer benachbarten Hydroxylgruppe (Schwingung bei 1540 cm^{-1}) in Wechselwirkung. Außerdem kann sie als "freie" Gruppe auftreten, und es liegt nahe, dieser Gruppe die Bande bei 1472 cm^{-1} zuzuordnen. Diese Frequenz stimmt mit den in Metallkomplexen gemessenen Frequenzen der Nitritogruppe (1400-1500 cm^{-1}) gut überein.

Die Adsorption von NOCl an CaO brachte gegenüber den Messungen mit MgO keine wesentlich neuen Ergebnisse. Die Banden sind z.T. viel schwächer als beim MgO. Die Banden bei 1850, 2150 und 2415 cm^{-1} deuten wieder auf physikalisch an OH-Gruppen gebundenes NOCl hin. Eine Auswertung der OH-Banden erscheint in Betracht der geringen Intensität der "freien" OH-Gruppen wenig sinnvoll. Das NOCl ist offenbar auch beim CaO mit seinem negativen Pol an das Kation gebunden (Banden bei 1932 und 1960 cm^{-1}). Die Auswertung der Banden im Gebiet der NO-Doppelbindung wird durch Karbonatsschwingungen erschwert. Die Bande bei 1470 cm^{-1} ist jedoch ein eindeutiger Hinweis, daß auch beim CaO die Nitritogruppe gebildet wird, was wegen der großen Ähnlichkeit der Oxide nicht anders zu erwarten war.

D. ADSORPTION VON NOCl UND NO AN DEN ÜBERGANGSMETALLOXIDEN TiO_2(RUTIL), Cr_2O_3, Fe_2O_3, NiO

1. Meßergebnisse

a) Adsorption von NOCl an Rutil

Zur Adsorption von NOCl wurde das Rutil-Pulver (Fa. Bayer) 16 h lang im Vakuum bei 800 °C ausgeheizt, bis ein Endvakuum von einigen 10^{-6} Torr erreicht war. Danach zeigte das Spektrum keine OH-Bande mehr. Abb. 16 zeigt die einzigen bei der NOCl-Adsorption beobachteten Banden: Eine schwache Bande bei 1885 cm^{-1} und eine starke druckabhängige Doppelbande bei 1802 cm^{-1}. Während des Desorbierens bei 20 °C verschwindet sie wieder.

b) Adsorption von NO an Rutil

Das Pulver wurde wieder bei 800 °C im Vakuum 13 h lang ausgeheizt. In Abb. 17 sind die Spektren der NO-Adsorption wiedergegeben. Die auftretenden Banden sind relativ schwach, ihre Maxima liegen bei 2246, 1900, 1877 (sehr schwach) und 1844 cm^{-1}, sie gehen während der Desorption bei 20 °C zurück.

c) Adsorption von NOCl an Cr_2O_3

Cr_2O_3-Pulver (Fa. Merck) wurde 35 h bei 310 °C im Vakuum ausgeheizt, bis der Enddruck einige 10^{-6} Torr betrug. Danach wurden bei der NOCl-Adsorption nur die in Abb. 18 wiedergegebenen Banden beobachtet: eine vom Druck weniger abhängige Bande bei 1885 cm^{-1} und eine stark druckabhängige Bande bei 1802 cm^{-1}, die beim Desorbieren wieder verschwinden.

d) Adsorption von NO an Cr_2O_3

Das Pulver wurde wie unter c) ausgeheizt und zeigte bei der Adsorption nur sehr schwache Banden bei 1950 (?), 1889 und 1835 cm^{-1} (Abb. 19), die beim Abpumpen des Gases verschwanden.

e) Adsorption von NOCl an Fe_2O_3

Das Fe_2O_3-Pulver (Fa. Merck) wurde 35 h bei 260 °C ausgeheizt (Enddruck einige 10^{-6} Torr). Die Adsorbatspektren der NOCl-Adsorption zeigt Abb. 20. Bei niedrigem Druck wurde zunächst eine schwache Bande bei 1880 cm^{-1} beobachtet. Mit steigendem Druck erscheinen eine weitere schwache Bande bei 1860 cm^{-1} und die starke Doppelbande bei 1802 cm^{-1}. Beim Desorbieren verschwinden alle Banden wieder.

f) Adsorption von NO an Fe_2O_3

Bei der Adsorption von NO an Fe_2O_3-Pulver, das wie unter e) ausgeheizt wurde, wurden die in Abb. 21 gezeichneten Banden beobachtet: eine schwache bei 1892, eine mittlere bei 1830 cm^{-1} und eine schwache Schulter bei 1830 cm^{-1}, die beim Desorbieren wieder verschwinden.

g) Adsorption von NOCl an NiO

Schwarzes NiO-Pulver (Fa. Merck, 90 % NiO) wurde bei 460 °C im Vakuum ausgeheizt. Die druck- und zeitabhängigen Spektren der NOCl-Adsorption zeigt Abb. 22a. Bei niedrigem NOCl-Druck treten zunächst eine starke Bande bei 1870 und eine schwache Schulter bei 1852 cm^{-1} auf sowie zwei Banden bei 1525 und 1477 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1445 cm^{-1}. Mit steigendem Druck erscheint eine Bande bei 1960 cm^{-1}, die Schulter bei 1852 cm^{-1} wird intensiver und es erscheint eine schwache Doppelbande bei 1802 cm^{-1}.

Nach dem Desorbieren bei 20 °C sind im mittleren Teil des Spektrums bis auf einen schwachen Rest der Banden bei 1870 und 1852 cm^{-1} alle Banden zurückgegangen. Nach 1 $\frac{1}{2}$-stündigem Ausheizen (Abb. 22b) der Probe im Vakuum verschwindet das Maximum bei 1870 cm^{-1} und nach einer weiteren Stunde Ausheizen bei 220 °C auch die Bande bei 1852 cm^{-1}.

Während des Desorbierens bei 20 °C treten im rechten Teil des Spektrums einige starke Veränderungen ein. Die Bande bei 1525 cm^{-1} scheint zurückzugehen, dafür erscheinen eine schwache Bande bei 1600 cm^{-1} und eine bei 1502 cm^{-1} sowie zwei scharfe Maxima bei 1573 und 1557 cm^{-1}. Die Intensität

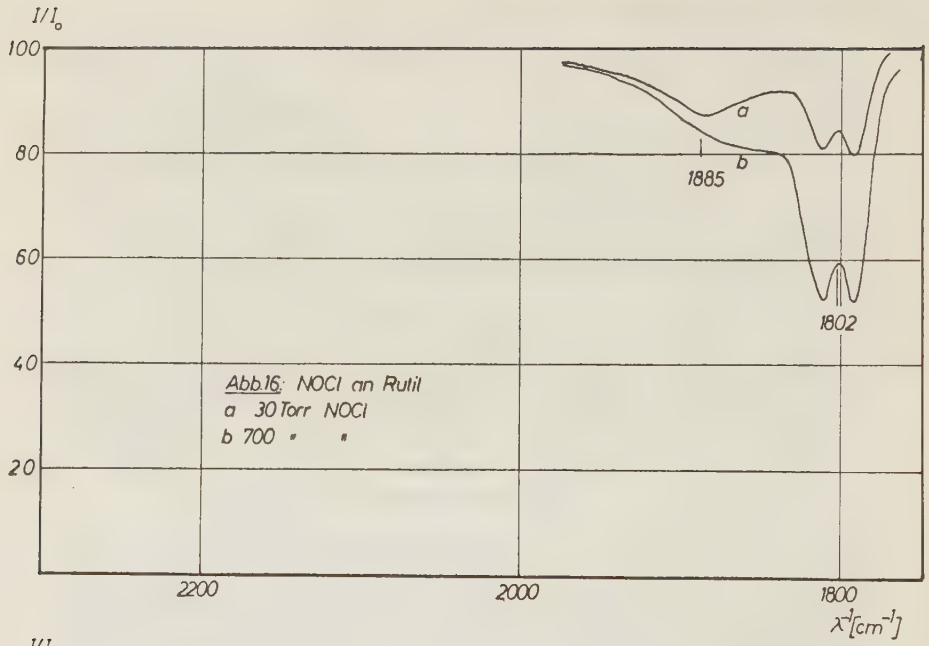


Abb.16: NOCl an Rutil
a 30 Torr NOCl
b 700 " "

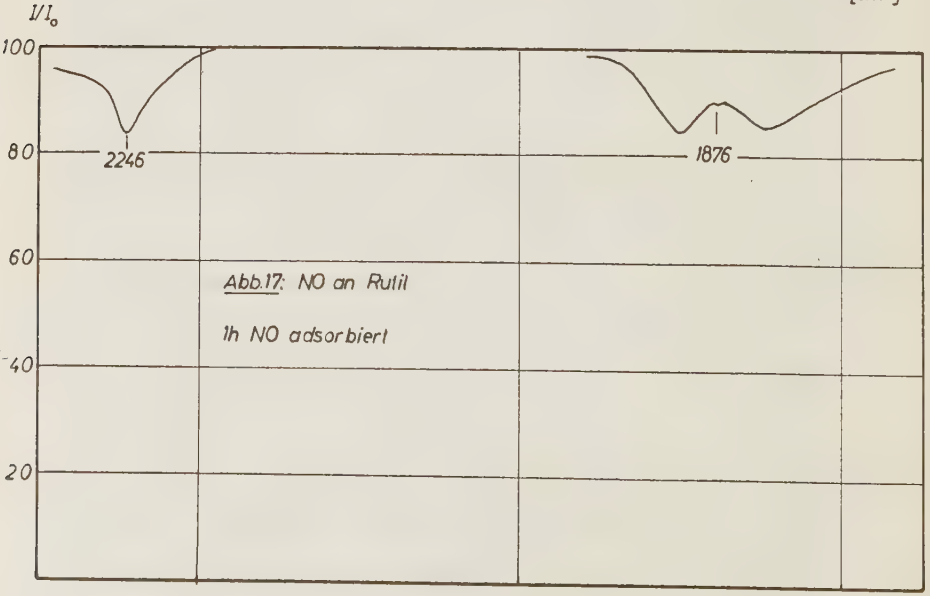


Abb.17: NO an Rutil

1h NO adsorbiert

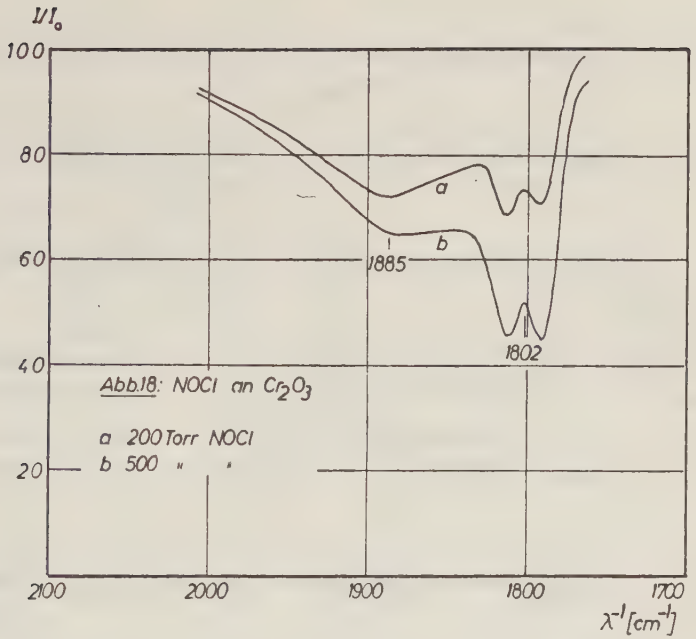


Abb.18: NOCl an Cr_2O_3

a 200 Torr NOCl
b 500 " "

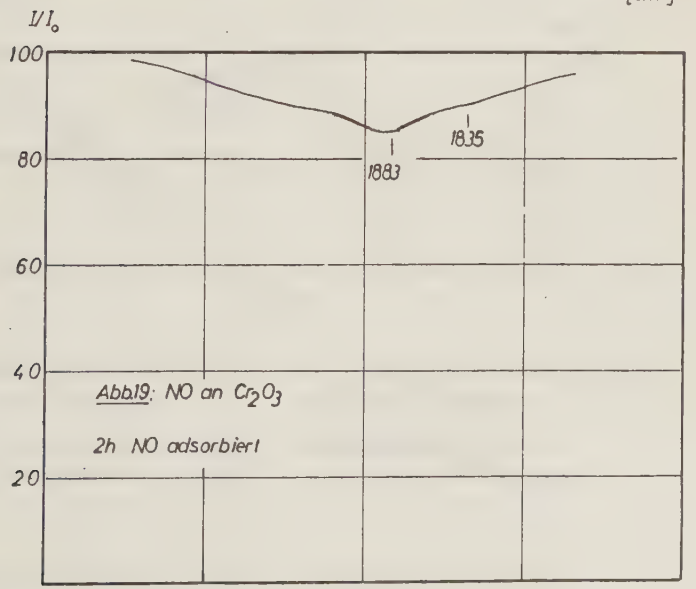


Abb.19: NO an Cr_2O_3

2h NO adsorbiert

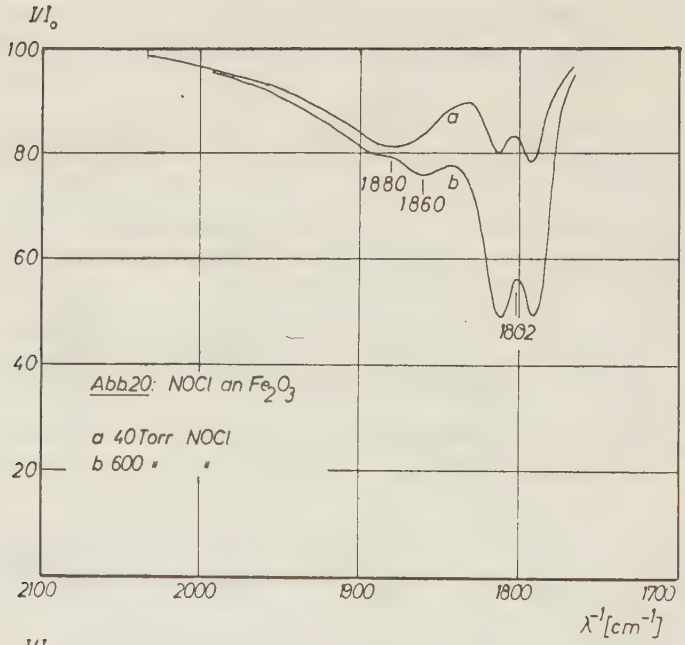


Abb.20: NOCl an Fe_2O_3

a 40 Torr NOCl
b 600 " "

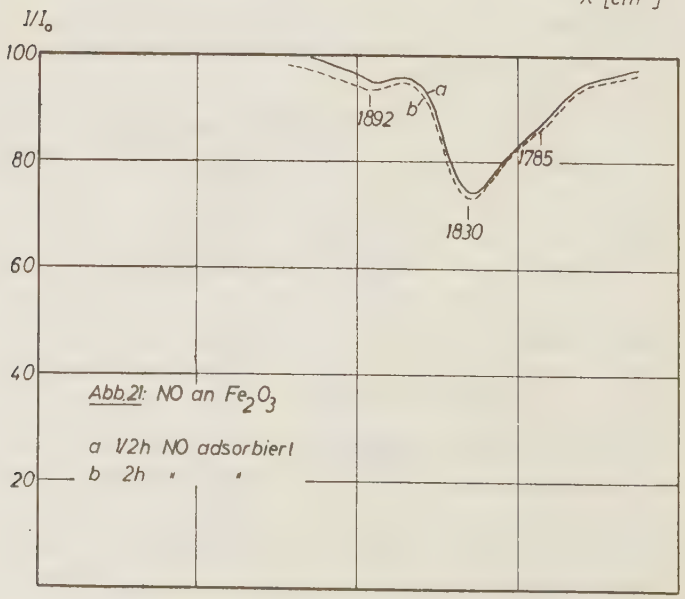


Abb.21: NO an Fe_2O_3

a 1/2h NO adsorbiert
b 2h " "

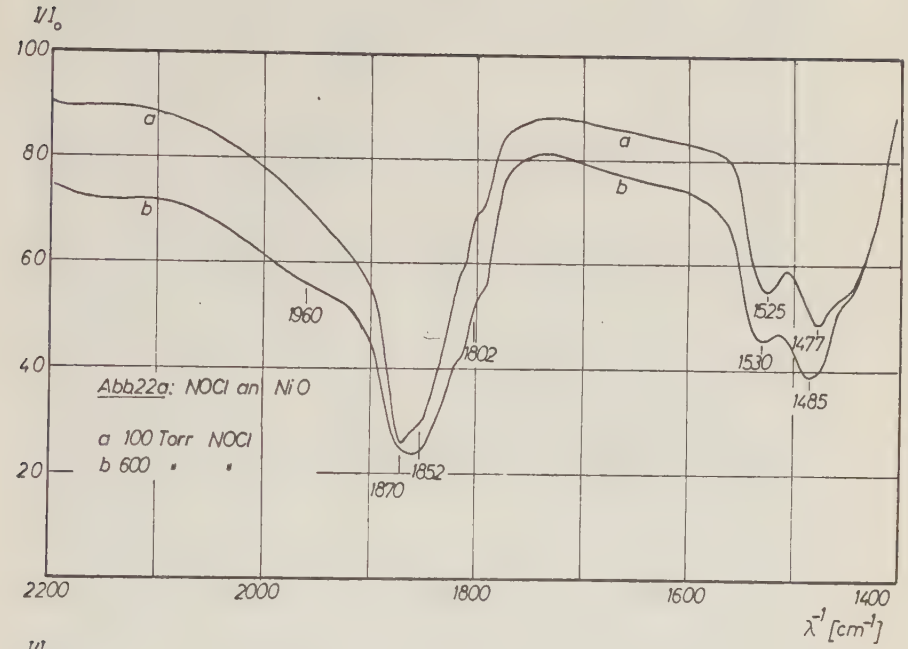


Abb22a: NOCl an NiO

a 100 Torr NOCl
b 600 " "

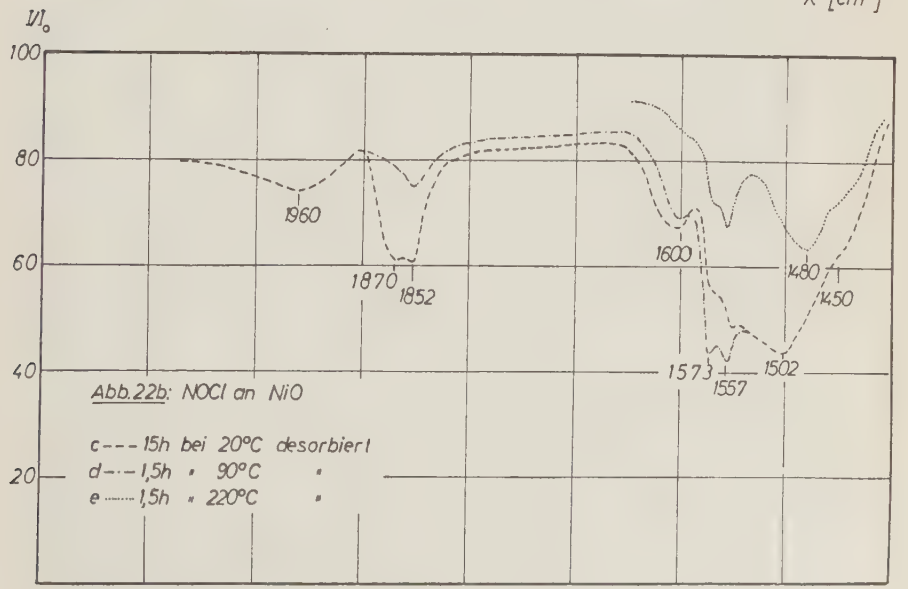


Abb.22b: NOCl an NiO

c - - - 15h bei 20°C desorbiert
d -·- 1,5h " 90°C "
e ····· 1,5h " 220°C "

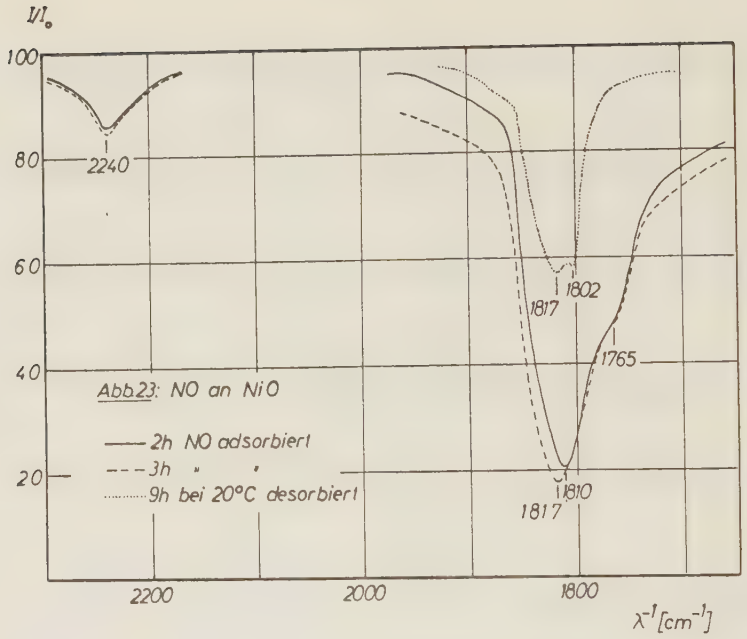


Abb.23: NO an NiO

der beiden letzteren wird während des Ausheizens bei 90 °C im Vakuum größer, bei weiterem Ausheizen verschwinden die Banden bei 1600 und 1502 cm^{-1}.

h) Adsorption von NO an NiO

Das NiO-Pulver wurde 20 h bei 480 °C im Vakuum ausgeheizt. Während der Adsorption von NO tritt anfangs eine starke Bande bei 2240 cm^{-1} auf. Mit deren Rückgang erscheint die sehr starke Bande bei 1817 cm^{-1} mit der Schulter bei 1765 cm^{-1}. Nach 2 h Adsorption hat sich das Maximum der starken Bande bei 1817 cm^{-1} langwellig nach 1810 cm^{-1} verschoben.

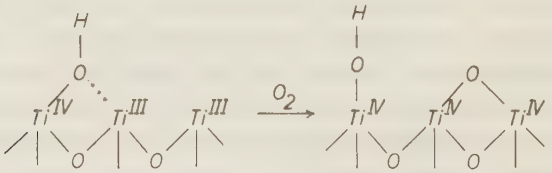
Nach dem Desorbieren sind die schwache Bande bei 2240 cm^{-1} und die Schulter bei 1765 cm^{-1} verschwunden und es bleibt eine Doppelbande mit Maxima bei 1817 und 1802 cm^{-1}, die beim Ausheizen der Probe bei 100 °C im Vakuum ebenfalls verschwinden.

2. Diskussion der Meßergebnisse und Interpretation

Das Interesse an Titandioxid-Pulvern ist besonders seitens der Industrie, die sie als Farbpigmente benutzt, sehr groß. Wegen seiner bei niedrigen Temperaturen chemisch stabilen reproduzierbaren Oberflächen wird es aber auch als Adsorbens für das Studium physikalischer Adsorptionsvorgänge geschätzt. Trotz diesem Interesse sind die Oberflächeneigenschaften dieser Pulver i.r.-spektroskopisch bisher nur wenig untersucht worden und die vorliegenden Daten lassen noch viele Fragen offen. Die erste i.r.-spektroskopische Untersuchung der TiO_2-Oberfläche wurde von Y a t e s [51] durchgeführt. Eingehender befaßten sich L e w i s und P a r f i t t [52] mit dem i.r.-spektroskopischen Studium der Natur der Oberflächenhydroxylgruppen von Rutilpulvern. Beim schrittweisen Ausheizen des Pulvers im Vakuum wird bis etwa 200 °C zunächst physikalisch gebundenes Wasser abgegeben, danach erscheinen im Spektrum drei scharfe Banden bei 3730, 3690 und 3660 cm^{-1}. Mit weiterer Erhöhung der Ausheiztemperatur gehen die Banden bei 3690 und 3660 cm^{-1}

zurück, oberhalb 400 °C ist nur noch die erste Bande existent, deren Maximum sich zu 3740 cm^{-1} verschoben hat. Es ist bisher noch ungeklärt, ob diese drei Banden Hydroxylgruppen an energetisch verschiedenen Kristallflächen zugeordnet werden müssen, oder ob es sich z.T. um vicinale OH-Gruppen handelt. Das interessanteste Ergebnis der Untersuchungen von L e w i s und P a r f i t t ist nun, daß die OH-Schwingungen erst beobachtet werden konnten, wenn die Probe nach der Aktivierung einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wurde. Hierfür konnte bisher keine ausreichende Erklärung gefunden werden.

Es wird angenommen, daß evtl. bei der Reduktion der Oberfläche in der Nachbarschaft der Ti-OH-Gruppen Lewis-saure Stellen entstehen, mit denen ein gefülltes Orbital des Hydroxylsauerstoffes in Wechselwirkung treten kann. Unter dem Einfluß von O_2 sollen dann die benachbarte Lewis-saure Stelle unter Bildung einer gespannten Sauerstoffbrücke oxidiert werden, wodurch die Wechselwirkung mit dem Hydroxylsauerstoff aufgehoben und eine freie OH-Gruppe entstehen würde.



Diese Deutung erscheint jedoch sehr spekulativ, vor allem, weil die Existenz Lewis-saurer Stellen der Rutil-Oberfläche i.r.-spektroskopisch nicht bewiesen ist. Da im NO ein guter Elektronendonator vorliegt, lag es nahe, mit seiner Hilfe die Oberflächen von hochausgeheiztem Rutil auf seine eventuellen Akzeptoreigenschaften hin zu untersuchen. Falls es Lewis-saure Ti-Atome an der Oberfläche des Rutils gäbe, würde das NO unter Abgabe seines $2p\pi_g$ -Elektrons an diese gebunden und es müßte ähnlich wie beim Al_2O_3 und beim Crack eine gegenüber der Gasbande des NO kurzwellig ver-

schobene Bande zu beobachten sein. Bei der Adsorption von NO wurden aber nur die Gasbande des NO bei 1876 cm^{-1} und eine schwache Bande bei 2246 cm^{-1} beobachtet. Diese letztere ist derart kurzwellig, daß sie für eine Donator-Akzeptor-Bindung an ein Lewis-saures Ti-Atom der Oberfläche nicht in Frage kommt. Sie läßt sich eher wie bei den anderen Oxiden durch schwache Wechselwirkung des NO mit gespannten Ti^{O}Ti -Brücken deuten.

Die Adsorption von NO spricht somit gegen die Existenz Lewis-saurer Stellen an der Rutil-Oberfläche. Zur Erhärtung dieses Ergebnisses könnte unter Umständen die Adsorption von NH_3, gewiß aber die von Pyridin beitragen.

Bei der Adsorption von NOCl konnten nur die ν_1-Bande des NOCl bei 1802 cm^{-1} und eine schwache breitere Bande bei 1885 cm^{-1} festgestellt werden. Ob in der Gegend um 1500 cm^{-1} ebenfalls schwache Banden auftreten, konnte nicht einwandfrei festgestellt werden. In diesem Gebiet treten nämlich die Rotationsschwingungsbanden der Deformationsschwingung des gasförmigen H_2O auf, die bei einem Einstrahlgerät die Spektren mehr oder weniger verfälschen. In Analogie der Ergebnisse bei den bereits behandelten Oxiden kann man die Bande bei 1885 cm^{-1} wahrscheinlich der NO-Schwingung des nach Aufbrechen der gespannten Ti^{O}Ti -Brücke an das Kation gebundenen NOCl zuordnen. Der Nachweis einer (≥Ti-O-N=O)-Gruppe ist mit der benutzten Apparatur wegen der geringen Intensität der Banden kaum möglich.

Die Adsorption von NO an den Oxiden von Chrom und Eisen wurde auch von T e r e n i n und R o e v [9,10] untersucht. Die von ihnen gefundenen Banden beim Cr_2O_3 (2093, 2028, 1842, 1735 cm^{-1}) und beim Fe_2O_3 (1927, 1805, 1735) stimmen mit den von uns gefundenen nur z.T. überein. Die von uns beim Cr_2O_3 gefundenen Banden bei 1889 und 1835 cm^{-1} haben nur sehr geringe Intensität und können auch vom gasförmigen NO stammen. Die Fe_2O_3-Banden bei 1830 und 1885 cm^{-1} sind gegenüber den von Terenin gemessenen schwach und kurzwellig verschoben. Die Ursache dieser Unterschiede in den Spektren liegt sicher bei den verschiedenen verwendeten

Probenmaterialien. Übereinstimmend werden aber beim Fe_2O_3 (N=O)-Schwingungsbanden gefunden, deren Frequenzen kleiner sind als die des gasförmigen NO. Dies deutet auf einen Übergang eines Metallelektrons in das antibindende $2p\pi_g$-Orbital des NO. Die verschiedenen Banden kann man wahrscheinlich auf die Adsorption des NO an Fe-Atome in energetisch verschiedenen Oberflächen des Fe_2O_3 zurückführen. Die gemessenen Frequenzen entsprechen etwa den in Nitrosylkomplexen gemessenen: $[Fe(PF)_3(NO)_2]$ (1788, 1838)[53]; $[Fe(NH_3)NO]^{2+}$ (1750)[54]; $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$ (1765-1815)[54]; $[Fe(NO)_2J]_2$ (1771, 1818)[55,56]; $[Fe(NO)_3Cl]$ (1763,1826)[55,56]. Eine weitergehende Deutung wäre höchst spekulativ, denn hierzu müßten außer den N-O-Schwingungsbanden auch die Me-N-Valenzschwingungen und die Me-N-O-Deformationsschwingungen gemessen werden, diese liegen aber weit außerhalb des zugänglichen Meßbereichs. Bei der NO-Adsorption an Fe_2O_3 und Cr_2O_3 wurden keine Banden zwischen 2200 und 2300 cm^{-1} gefunden, die auf eine Wechselwirkung mit einer (Me-O)-Gruppe hätten schließen lassen.

Bei der Adsorption von NOCl an Fe_2O_3 und Cr_2O_3 kann man die Doppelbande bei 1802 cm^{-1} der ν_1-Bande des NOCl zuordnen. Die übrigen Banden kann man auf die NO-Schwingung des an das Kation gebundenen NOCl zurückführen. Diese Banden sind gegenüber der ν_1-Bande des NOCl kurzwellig verschoben, was für einen Anteil der ionischen Grenzform des NOCl bei der Bindung sprechen würde. Die verschiedenen Maxima beim Fe_2O_3 kann man wahrscheinlich wieder wie beim NO der Adsorption an energetisch verschiedene Flächen zuordnen.

Viel intensiver als beim Cr_2O_3 und Fe_2O_3 sind die Banden der NO-Adsorption an NiO. Die schwache Bande bei 2240 cm^{-1} ist sicher wieder auf eine Wechselwirkung des NO mit einer Ni-O-Gruppe zurückzuführen. Das Maximum der starken Bande bei 1810 cm^{-1} verschiebt sich im Laufe der Adsorption zur kurzwelligen Seite. Die Desorptionsbande zeigt, daß zwei Banden vorliegen müssen. Diese Bande wurde auch von T e r e n i n und R o e v gemessen. Die Schulter bei 1765 cm^{-1}

scheint einer schwächeren Bindung des NO zu entsprechen, da sie beim Desorbieren bei 20 °C verschwindet. Die Oberfläche kleinster Energie ist, da NiO kubisch kristallisiert, die (100)-Ebene des Kristalls. Vermutlich wird dabei die starke Bande bei 1810 cm^{-1} der NO-Valenzschwingung dem an die Kationen in dieser Ebene adsorbierten NO entsprechen. Auch hier ist die NO-Frequenz gegenüber der des gasmörmigen NO langwellig verschoben, was wieder auf den teilweisen Übergang eines Elektrons des Metallatoms in das antibindende Orbital des NO schließen läßt. Die Schulter bei 1765 cm^{-1} kann evtl. dadurch erklärt werden, daß in dem verwendeten NiO-Pulver das NiO nur zu 90 % als NiO vorlag, oder durch Bindung des NO an einer energetisch weniger günstigen Kristallfläche. Letzteres mag auch die Erklärung für die zwei dichtbeieinanderliegenden Maxima der starken Bande sein. Zu klären wäre evtl. mit anderen Methoden die Frage, welche Rolle die Halbleitereigenschaften des NiO bei der Adsorption von NO spielen.

Die Adsorption von NOCl an NiO ist wie bei den im Teil B und C dieser Arbeit besprochenen Pulvern durch die zwei Bandengruppen bei 1850 und 1500 cm^{-1} charakterisiert. Erstere deutet auf die Adsorption von NOCl an das Kation, letztere auf die Bildung von Nitritogruppen während der Adsorption. Die Ähnlichkeit mit den Spektren des MgO fällt besonders auf.

Die starke Bande mit den zwei Maxima bei 1870 und 1852 cm^{-1} läßt auf eine Bindung des NOCl an das Ni-Atom schließen. Gegenüber den früher besprochenen Oxiden erscheint diese Bande um etwa 50 cm^{-1} langwellig verschoben. Dies stimmt mit den Ergebnissen der NO-Adsorption überein, daß das Ni-Ion im NiO kein guter Elektronenakzeptor ist. Die zwei Maxima lassen sich wie folgt deuten: Das bei 1870 cm^{-1} entspricht sicher einer direkten Adsorption des NOCl an ein Ni-Atom der Oberfläche. Das Maximum bei 1852 cm^{-1} erscheint im Spektrum gleichzeitig mit den Banden bei 1500 cm^{-1} und wächst auch wie diese mit steigendem NOCl-Druck noch an. Daher liegt es nahe, ihre Bildung wie früher durch

eine Reaktionskette zu erklären: Primäre Bildung von reaktiven Zentren durch Adsorption von NO an eine NiO-Gruppe, weitere Reaktion dieser Gruppe mit NOCl führt zur Bildung einer Nitritogruppe und zu der Gruppe Ni·ClNO. Wechselwirkung der letzten Gruppe mit benachbarten OH-Gruppen verschiebt die N=O Bande kurzwellig, wodurch die Schulter bei ≈ 1960 cm^{-1} gedeutet werden kann. Wechselwirkung der Nitritogruppe mit benachbarten OH-Gruppen oder beim Desorbieren mit NiCl-Gruppen kann zu den verschiedenen (N=O)-Banden im rechten Teil des Spektrums beim Adsorbieren und Desorbieren führen. Da die gemessenen OH-Banden nur geringe Intensität zeigten, können sie nicht zur Klärung dieser Banden herangezogen werden. Dazu kommen noch die bei der NO-Adsorption erwähnten Erschwerungen. Eine weitergehende Deutung wäre hier also nicht sinnvoll. Die bei der Adsorption auftretende schwache Doppelbande bei 1802 cm^{-1} kann der ν_1-Bande des gasförmigen NOCl zugeordnet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, wie mit Hilfe der Reflexionsspektroskopie im nahen Infrarot die Wechselwirkung von gasförmigem NO und NOCl mit Metalloxidoberflächen untersucht werden kann.

Die während der Adsorption und der Desorption der Gase gemessenen Spektren gestatten Rückschlüsse auf die physikalischen und chemischen Reaktionen der Gase mit den Adsorbentien. NO erwies sich wegen seiner Elektronendonator- und -akzeptoreigenschaften als besonders geeignetes Adsorptiv zur Klärung der Metallatomzustände an den Oberflächen der Oxide. Außerdem erleichterte die Kenntnis der Adsorbatspektren NO + Oxid zum Teil wesentlich die Deutung der Spektren des an den Oxiden adsorbierten NOCl.

Die Spektren der NOCl-Adsorption sind recht kompliziert, lassen aber im wesentlichen auf die Bindung des NOCl an die Kationen und durch H-Brücken an Oberflächenhydrxylgruppen sowie die Entstehung von Nitritogruppen schließen.

LITERATUR

1) G. Kortüm, H. Delfs, Spectrochim.Acta 20, 405 (1964)

2) P. Kubelka, F. Munk, Z.techn.Phys. 12, 515 (1931)

3) P. Kubelka, J.Opt.Soc.Am. 38, 448 (1948)

4) G. Kortüm, H. Schöttler, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 57, 353 (1953)

5) G. Kortüm, J. Vögel, Z.physik.Chem. N.F. 18, 110 (1958)

6) G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Angew.Chem. 75, 653 (1963)

7) G. Kortüm, D. Oelkrug, Naturwiss. 53, 600 (1966)

8) P.G. Ashmore, W. Hertl, J. Catalysis 3, 438 (1964)

9) A.N. Terenin, Spectrochimica Acta 11, 274 (1959)

10) A.N. Terenin, L.M. Roev, Spektrochimica Acta 11, 946 (1959)

11) L.M. Roev, A.N. Terenin, Opt. and Spectr. 6-7, 449 VII (1959)

12) Actes Congr. Intern. Catalyse, 2^{e} Paris, 2183 (1960)

13) P. Tarte, J.Chem.Phys. 20, 1570 (1952)

14) I. Welinsky, H.A. Taylor, J.Chem.Phys. 6, 466 (1938)

15) L.P. Kuhn, C. Butkiewicz, J.Phys.Chem. 65, 1085 (1961)

16) A.L. Smith, W.E. Keller, H.L. Johnston, J.Chem.Phys. 19, 189 (1951)

17) W.R. Angus, A.L. Leckie, Proc.Roy.Soc. (London) A, 149 327 (1935)

18) J.D.S. Goulden, D.J. Millen, J.Chem.Soc. (London) 2620 (1950)

19) A.N. Terenin, V. Filimonov, D. Bystrov, Z. Elektrochem. 62, 180 (1958)

20) R.S. Mc Donald, J.Phys.Chem. 62, 1168 (1958)

21) N.G. Yaroslavskii, A.N. Terenin, Dokl.Akad.Nauk. SSSR, 66, 885 (1949)

22) N.G. Yaroslavskii, Zh.Fiz.Khim., 24, 68 (1950)

23) N.G. Yaroslavskii, A.V. Karyakin, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 85, 1103 (1952)

24) H.A. Benesi, A.C. Jones, J.Phys.Chem. 63, 179 (1950)

25) V.Ya. Davydov, A.V. Kiselev, L.T. Zhuravlev, Trans. Faraday Soc. 60, 2254 (1964)

26) G.J. Young, J. Colloid Sci., 13, 67 (1958)

27) J.J. Fripiat, M.C. Gastuche, R. Brichard, J.Phys.Chem. 66, 805 (1962)

28) J.A. Hockey, B.A. Pethica, Trans Faraday Soc. 57, 2247 (1961)

29) J.B. Peri, J.Phys.Chem., 70, 2937 (1966)

30) J.A. Hockey, Chem.Ind. (London) 1965, 57

31) J.B. Peri, R.B. Hannan, J.Phys.Chem. 64, 1526 (1960)

32) J.B. Peri, R.B. Hannan, Spectrochim.Acta 16, 237 (1960)

33) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 69, 211 (1965)

34) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 69, 220 (1965)

35) J.B. Peri, J.Phys.Chem. 70, 3168 (1966)

36) E.P. Parry, J. Catalysis 2, 371 (1963)

37) L.M. Roev, V.N. Filimonov, Opt.i Spectroskopiya 4, 328 (1958)

38) M.R. Basila, J.Phys.Chem. 66, 2223 (1962)

39) W.G. Burns, H.J. Bernstein, J.Chem.Phys. 18, 1670 (1950)

40) M. Radakovic, Monats.f.Chem. 56, 447 (1930)

41) J.A.A. Ketelaar, K.J. Palmer, J.Am.Chem. 59, 2629 (1937)

42) I.C. Hisatsune, P. Miller, jr., J.Chem.Phys. 38, 49 (1963)

43) L.J. Bellamy, "Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen, London, 1960, S. 382.

44) L.J. Bellamy, "IR-Spektren und chemische Konstitution", 2. Auflage, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt S. 285.

45) H. Gerding, H. Houtgraaf, Recueil Trav.Chim.Pays-Bas 72 21 (1953)

46) P.J. Anderson, R.F. Horlock, J.F. Oliver, Trans.Farad. Soc. 61, 2754 (1965)

47) R.I. Razouk, R.Sh. Mikhail, J.Phys.Chem. 62, 920 (1958)

48) J.V. Evans, T.L. Whateley, Trans.Farad.Soc. 63, 2769 (1967)

49) O.V. Krylor, Z.A. Markova, IlIl tretiakov, E.A. Fokina, Kinetika i Kataliz 6, 128 (1965)

50) S. Malinowski, Scczepanska, J. Sloczynski, J. Catalysis 7, 67 (1967)

51) D.C.J. Yates, J.Phys.Chem. 65, 746 (1961)

52) K.E. Lewis, G.D. Parfitt, Trans.Faraday Soc. 62, 204 (1966)

53) Kruck, Angew.Chem. 76, 787 (1964)

54) Griffith, J.chem.Soc. 1958, 3993; 1959, 872; 1961, 755

55) Hieber, Z.Naturf. 13b, 195 (1958)

56) Jahn, Z.anorg.allg.Chem. 301, 301 (1959)

Lebenslauf

Am 1. August 1938 wurde ich als zweites von vier Kindern des Regierungsoberinspektors Karl Quabeck und seiner Ehefrau Maria, geb. Stute, in Recklinghausen geboren. Eine behördliche Versetzung meines Vaters führte unsere Familie 1941 nach Berlin. Im Jahre 1944 fiel mein Vater in Rußland, danach zog meine Mutter mit uns Kindern nach Werl in Westfalen.

Mein Bildungsgang führte mich über folgende Stationen: Von 1944 bis 1949 besuchte ich zunächst in Werl, später in Recklinghausen die Volksschule. Danach ging ich vier Jahre zum Gymnasium, mußte dieses aber wegen längerer Krankheit verlassen und einen praktischen Beruf ergreifen. Ich absolvierte eine Schlosserlehre im Stahlbau der Industrie und arbeitete nach bestandener Gesellenprüfung (1957) noch zwei Jahre in diesem Beruf. In derselben Zeit erwarb ich in Abendkursen die Fachschulreife (1959). Von 1959 bis 1961 besuchte ich in Essen das Institut zur Erlangung der Hochschulreife, wo ich im März 1961 die Reifeprüfung bestand. Anschließend begann ich an der Universität Münster mit dem Studium der Physik. Nach fünf Studiensemestern wechselte ich zur Universität Tübingen, wo ich im Sommer 1964 die Diplomvorprüfung bestand. Nach der Diplomarbeit, die ich im Physikalisch-chemischen Institut unter der Leitung von Professor Dr. G. Kortüm anfertigte, bestand ich am 24. Mai 1967 die Diplomhauptprüfung in Physik.

Von September 1967 bis April 1969 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation.

Am 10. März 1964 starb meine Mutter. Am 26. August 1966 heiratete ich Eva-Marie Könneker. Wir haben zusammen einen Sohn.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

in Münster: Behnke, Bittel, van Calker, Franz, Gundlach, Hartnagel, Huster, Kappler, Klemm, Micheel, Roelke, Thimm, Tietz, Ulm.

in Tübingen: Braunbek, Ehlich, Kortüm, Krüger, Lenz, Mack, Mauser, Möllenstedt, Mühleisen, Müller, E. Schmid, Sommer, Wildermuth.

Druckbüro Frau Elly HUTH, 74 Tübingen